АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

14289—18043

*

№ 5 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

Р

Реф

МЕТ

14289.
мист
и те
14290.
в ест
фило
14291.
ману
в Ау
berh
Text
F г.)
(нем
14292.
А. С
14293.
Кюр
соед
Hers
das
schic
Об
супруг
с гос.
пик. I
14294.
nal
Ott
14295.
1944
633,
Очер
химин
14296.
[Нек
Fle
893
14297.
selý.
1,
Некр
аналит
логии
нь н
14298.
рожд
русск

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 14289—18043 **№ 5** **10 марта 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

14289. **Николай из Отрекура и древнегреческие атомисты.** Зубов В. П., Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 10, 338—383

14290. **Борьба М. В. Ломоносова за материализм в естествознании.** Азаренко Е. К., Науч. тр. по филос. Белорус. ун-та, 1956, вып. 1, 3—63

14291. **Из истории красильного ремесла, ситцевых мануфактур и отбельно-красильной промышленности в Аугсбурге.** Хаслер (Aus der Geschichte des Färberhandwerks, der Kattun-Manufakturen und der Textilveredlungsindustrie in Augsburg. Hassler Fr.), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 13, 494—496 (нем.)

14292. **70 лет открытия германия.** Сурбншанян А. О. Химия в школе, 1956, № 6, 24—26

14293. **Вклад Австрии в осуществление супругами Кюри первых крупных опытов получения радиевых соединений.** Кольбе (Österreichs Beitrag zur ersten Herstellung von Radiumverbindungen im großen durch das Ehepaar Curie. Kolbe E. A.), Bl. Technikgeschichte, 1956, № 17, 45—49 (нем.)

Об обстоятельствах, связанных с предоставлением супругам Кюри остатков от переработки урановой руды с гос. предприятий в Йоахимстале и о роли в этом инж. Г. Кроупа (Gustav Kroupa, 1857—1935). Д. Т.

14294. **Воспоминания радиохимика.** Ган (Personal reminiscences of a radiochemist. Hahn Otto), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3997—4003 (англ.)

14295. **Андре Валь.** Ланц (André Wahl (1872—1944), Lantz Robert), Teintex, 1956, 21, № 8, 633, 635—636, 639, 641 (франц.)

Очерк жизни и научной деятельности в области химии синтетич. красителей. Д. Т.

14296. **Профессор Фредерик Содди (1877 — 1956).** [Некролог]. **Флек** (Prof. Frederick Soddy, F. R. S. Fleck Alexander), Nature, 1956, 178, № 4539, 893 (англ.)

14297. **Вацлав Веселый.** Гини (Ph Dr Václav Veselý. Hynie Ota), Časop. mineral. a geol., 1956, 1, № 3, 302—304 (чеш.)

Некролог В. Веселого (1896—1956), зав. отделом аналитич. химии Исследовательского ин-та курортологии мин-ва здравоохранения в Праге. Приведен перечень научных трудов. Д. Т.

14298. **Врач, педагог, ученый. К 50-летию со дня рождения М. Ф. Мережинского.**, Здравоохр. Белоруссии, 1956, № 10, 78

М. Ф. Мережинский (род. 1906) — зав. кафедрой биохимии Минского медицинского ин-та. Д. Т.

14299. **Институт теплотехники и автоматизации стекольной и силикатной промышленности в Иене.** Рейххардт, Вольф (Das Institut für Wärmetechnik und Automatisierung der Silikathüttenindustrie in Jena-Burgau. Reichhardt W., Wolf X.), Silikattechnik, 1956, 7, № 10, 449—450 (нем.)

Краткие сведения об истории, задачах, области деятельности, опытных установках. Д. Т.

14300. **О преподавании химии в высших учебных заведениях.** Йиндра (K výuče chemie na vysokých školách. Jindra A.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 6, 380—382 (чеш.)

Отчет о рабочем совещании, созванном хим. секцией Чехословацкой АН (17—18 мая 1956 г.). Рассматривались вопросы последовательности изучения хим. дисциплин по годам обучения и применительно к специализации (в частности, по фармацевтич. специальности). А. Байданов

14301. **Магнитофон в помощь преподаванию.** Берт (The tape recorder as a teaching aid. Burtt Benjamin P.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 3, 139 (англ.)

14302. **Экзамен по органической химии с применением моделей молекул.** Джеймс (A molecular-model examination in organic chemistry. James Floyd L.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 8, 408 (англ.)

Рекомендуется включать в экзамен идентификацию соединений по моделям молекул, обычно применяемым при преподавании. Приведены подробные методич. указания. Ю. Вендельштейн

14303. **Номограмма для определения точности результатов анализа.** Лотт (An accuracy-determination chart. Lott Peter), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 2, 85 (англ.)

Приведена номограмма, рекомендуемая преподавателям колич. анализа для быстрой и безошибочной оценки качества выполнения учебных анализов. М. С.

14304. **Прибор для демонстрации электропроводности растворов.** Эйсман (A device for demonstrating conductivity of solutions. Eiseman Fred B., Jr), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 9, 445 (англ.)

Описана постоянная установка, состоящая из 10 параллельно соединенных пробирок с **р-рами, пооче-**

редно включаемыми в сеть с измерительным прибором. М. Селиванов

14305. Недорогой ртутный терморегулятор. Кларк (An inexpensive mercury thermoregulator. Clark Louis W.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 3, 147 (англ.)

Описание и чертеж самодельного прибора контактного типа, изготовляемого из пипетки емк. 50 *мл* и толстостенного капилляра. Точность регулировки 0,01°. М. Селиванов

14306. Синтез сульфида одновалентной меди. Сколс (Synthesis of copper (I) sulfide. Scholes Samuel R., Jr), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 7, 365 (англ.)

Описан опыт для учебного практикума, выполняемый полумикрометодом и без пользования тягой. М. С.

14307. Как я преподаю тему «Азот и фосфор». Адибекян С. *(Ինչպես եմ դասավանդում «Ազոտ և ֆոսֆոր» թեման. Ադիբեկյան Ս.), Սովետական մանկավարժ,* Советакан манкаварж, 1956, № 9, 36—41 (арм.)

14308. Лабораторные работы на уроках химии в X классе (Из опыта). Пасечник Б. Н. (Ынфэптуиря лукрэрилор де лаборатор ла кимие ын класа X (Дин експериенцэ). Пасечник Б. Н.), Ынвэцэторул советик, 1956, № 9, 37—39 (молд.)

14309. О повышении наглядности демонстраций химических реакций. Бржезина (K lepšímu znázorňování chemických reakcí. Březina Jindřich), Přirod. vědy škole, 1956, 6, № 7, 656—658 (чеш.)

Рекомендуется демонстрировать р-ции на экране при помощи проекционного фонаря. Приводится описание и схема специальной кюветы. А. Байданов

14310 К. Лекции по химии. Изд. 3-е перераб. Траинито. Часть I. Общая химия. Часть II. Неорганическая химия. (Lezioni di chimica. 3 ed. riord. e aggiorn. Trainito Giuseppe. Padova, Casa ed. dott. A. Milani, 1956, P. I. Chimica generale. In appendice: Lo stato cristalline e numerosi esercizi. x, 356 p., 2200 l. P. II. Chimica inorganica. xii, 333 p. 2100 l.) (итал.)

14311 К. Общая химия. Учебник для учительских институтов. Рябчиков Д. И. (Bendroji chemija. Vadovėlis mokytoju institutams. Riabčikovas D. Kaunas, Valst. ped. liter. leidykla, 1955, 408 psl., 8 rub. 80 kap.) (лит.)

14312 К. Курс общей химии. Часть I. Элементы физической химии. Вводный курс. Вангелович (Curs de chimie generală. Part. 1-a. Elemente de chimie fizică. Curs provizoriu. Vanghelovici M. Timişoara, Ed. Inst. med. 1955, 230 p., il. — Litogr.) (рум.)

14313 К. Химия. Учебник для VII класса средней школы. Ходаков Ю. В., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А. *(Քիմիա դասագիրք միջնակարգ դպրոցի VIII դասարանի համար։ Խոդակով Յու. Վ., Ցվետկով Լ. Ա., Շապովալենկո Ս. Գ. և Էպշտեյն Դ. Ա.), Երևան, Հայմանկհրատ, 1956, էջ 176, 1 ռ. 65 կ.* Ереван, Армучпедгиз, 1956, 176 стр., илл., 1 р. 65 к. (арм.)

14314 К. Задачи и упражнения по химии. Для средней школы. Изд. 7-е **Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М.** (Chemijos uždavinynas. Vidurinėms mokykloms. Septintasis leidimas. Goldfarbas J., Smorgonskis L. Kaunas, Valst. ped. liter. leidykla. 1956, 142 psl., 1 rub. 90 kap.) (лит.)

14315 К. Техника лабораторной работы. Сьродульский (Technika pracy laboratoryjnej. Środulski Jan. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 207, 1 nlb. s., il., 9 zł.) (польск.)

Учебник для учащихся хим. техникумов и для химиков-аналитиков.

См. также: Статистич. методы в хим. анализе 15631. Номенклатура, терминология, классификация: угли 16570, 16571; биохимия 4528Бх, 4529Бх. История: химия алкалоидов 15489; стекольная пром-сть 16276; водоочистка 16475, 16476; водомеры 16545; хлебопечение 17613; молочная пром-сть 17681. Институты: нефтепереработка 16621; консервная пром-сть 17599. Конференции: калориметрия 14620; физ.-хим. анализ 14674; термодинамика 14720; структура высокодисперсных и пористых тел 14948; теоретич. химия 15073; неорганич. химия 15073; минералогия 15185; аналитич. химия 15629; микрохимия 15629; пестициды 16154; гальваностегия 16247; обогащение каменных углей 16572; кондитерское произ-во 17619; пищевая пром-сть 5557Бх; кожевенная пром-сть 17801; биохимия 4518Бх, 4519Бх, 5272Бх. Учебная лит-ра: физ. химия 14319; коллоид. химия 14319; органич. химия 15224, 15626, 15627; аналитич. химия 15725, 15726; общая хим. технология 16065; текстильная химия 16963; химия молока 17782; оборудование хим. произ-в 17957, 17958; гидравлика 17959; биохимия 4615Бх, 4618Бх. Библиография: токсикология пестицидов 16155

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

14316. Условия жизни и здоровье. Медицинский журнал. Издание Всемирного съезда врачей по изучению современных условий жизни.

Журнал выходит с 1956 г. одновременно на английском, русском, французском, китайском, испанском и немецком языках в Лондоне, Москве, Париже, Пекине, Сант-Яго и Вене. В журнале освещаются, в частности, вопросы медицинской биохимии и санитарных условий труда. Журнал выходит ежеквартально, объем номера ~80 стр.; подписная цена за год (на нем яз.) — 100 австр. шилл.; отдельный номер — 30 шилл. Редакция и администрация: Вена 1, Вольцейле 29/3. Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

14317. Благоприятные условия для наблюдений простых молекул в электронном проекторе. Беккер, Брандес (A favorable condition for seeing simple molecules in a field emission microscope. Becker J. A., Brandes R. G.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 3, 221—223 (англ.)

Наблюдавшиеся авторами в электронном микроскопе-проекторе яркие двойные пятна различных размеров, формы, яркости и степени разрешения истолковываются ими как изображения молекул H_2O и простых двухатомных газов, адсорбированных на поверхности W-острия. Непременным условием получения этих пятен является прогрев предварительно оттренированного в вакууме проектора и острия до 300°. По мнению авторов, при этом под влиянием паров воды, десорбирующихся со стекла, происходит травление острия с образованием острых выступов, обеспечивающих большое увеличение и высокую степень разрешения, необходимых для наблюдения отдельных адсорбированных на этих выступах молекул. В качестве

подтверждения этой точки зрения авторы приводят результаты опытов с нагреванием острия в искусственно введенном водяном паре. Различия в размерах, форме и яркости отдельных пятен авторы объясняют различиями в размерах и форме выступов на поверхности.
И. Третьяков

14318. **Закон трения структурно-вязких жидкостей.** Гизекус (Das Reibungsgesetz der strukturviskosen Flüssigkeit. Giesekus H.), Kolloid-Z., 1956, **147**, 1—2, 29—45 (нем.)

Исследованы свойства тензоров скорости течения в жидкой среде при наличии зависимости их от тензора напряжения и тензора деформации структур. Формулированы 12 скалярных функций; из них 3 первые являются обобщенными коэфф. вязкости объемной, сдвига и поперечной, а остальные обозначаются как функции вращательной вязкости I, II и III рода и выражают обменное взаимодействие вращательной и деформирующей скоростей, когда оси тензоров скорости, напряжения и деформации смещены друг относительно друга. Детальный анализ произведен для случая суспензии гантелеобразных частиц, с учетом броуновского движения. Вращательная вязкость появляется всегда, когда жидкость содержит элементы с постоянной анизотропией формы, и не появляется тогда, когда эта анизотропия отсутствует или индуцируется течением.
В. Анохин

14319 К. **Физическая и коллоидная химия.** Кулелиев, Тотоманов (Физикохимия и коллоидна химия. Кулелиев Кр., Тотоманов Д. София, Наука и изкуство, 1955, 520 стр., 14. 80 лв.) (болг.)

14320 К. **Физическая органическая химия.** Хайн (Physical organic chemistry. Hine Jack. New York — London, McGraw-Hill, 1956, XIV, 497 pp., ill., 67 sh. 6 d.) (англ.)

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

14321. **Поверхностные колебания в четно-четных ядрах.** Уайлетс, Жан (Surface oscillations in even-even nuclei. Wilets L., Jan M.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 788—796 (англ.)

Учет деформации тяжелых ядер и связанных с ней вращательных уровней энергии позволяет объяснить переходы в тяжелых ядрах. Рассматриваются поверхностные колебания в ядрах с потенциалом деформации, не зависящим от параметра γ, задающего форму. Рассмотрение поверхностных колебаний дает возможность качеств. объяснения того факта, что энергия первого возбужденного состояния коррелирована с числами протонов и нейтронов и проходит через отчетливые максимумы вблизи замкнутых оболочек, а в области значений A, лежащих в пределах $150 < A < 185$ и $A > 225$, наблюдаются ядра, нижние уровни которых являются вращательными. Значение E задается известной ф-лой квантования ротатора $E = \mathrm{const}\, I(I+1)$. Рассмотрен ряд ядерных потенциалов, учитывающих деформацию ядра.
С. П.

14322. **Кулоновское возбуждение ротационных состояний ядер Gd^{155} и Gd^{157}.** Бьеррегор, Мейер-Беркхоут (Coulomb-Anregung der Rotationszustände der Kerne Gd^{155} und Cd^{157}. Bjerregaard J. H., Meyer-Berkhout U.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 4, 273—277 (нем.)

Исследовалось кулоновское возбуждение ядер Gd α-частицами и протонами 1,75 *Мэв*. Энергии γ-излучения, соответствующие переходам возбужденного ядра в основное состояние, измерены по конверсионным электронам на β-спектрометре. Определены энергии двух первых возбужденных уровней. Отношение энергий возбужденных ротационных уровней $\Delta E_2 / \Delta E_1$, найдено равным $2{,}42 \pm 0{,}07$ и хорошо согласуется с теорией вращательных уровней. Исследование излучения при переходе ядра из первого возбужденного состояния показало, что оно является преимущественно M1 с примесью электрич. E2. Для Gd^{155} имеет 5% E2 и 96% M1, для Cd^{157} 4% E2 и 96% M1. Полученные значения квадрупольных моментов ядер [$Q_0(Gd^{155})=$ $=7{,}6$ и $Q_0(Gd^{157})8{,}1$ *барн*] согласуются с теоретич. расчетами Моттельсона и Нильсона (РЖХим, 1956, 57157). Авторы рассчитывают гиромагнитные отношения g_k и g_R для непарного нейтрона и для коллективного вращательного движения соответственно $Gd^{155} / g_k \approx -0{,}52$ $g_R = +0{,}29$; $Gd^{157} / g_k = -0{,}60$ $g_R = +0{,}28$.
В. П.

14323. **Отношение магнитных моментов Co^{58} и Co^{60}.** Уитли, Гриффинг, Хилл (Ratio of magnetic moments of Co^{58} and Co^{60}. Wheatley J. C., Griffing D. F., Hill R. D.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 334—335 (англ.)

Отношение магнитных моментов ядер Co^{58} и Co^{60} в основных состояниях может быть определено непосредственно методом ориентирования ядер Co в туттоновых солях. Радиоактивные Co^{58} и Co^{60} с $T_{1/2}$ 72 дня и 5,2 года соответственно были выращены в монокристаллах (20% Cu, 80% Zn) $K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллы охлаждались методом размагничивания до 0,03° K. γ-излучения Co^{58} и Co^{60} с E 805 *кэв* и 1,33 *мэв* соответственно изучались с помощью люминесцентных счетчиков с NaJ. Приведен ряд значений отношения магнитных моментов μ_{58} / μ_{60} для различных возможных схем распада: $0{,}76 \pm 0{,}02$; $0{,}73 \pm 0{,}02$; $0{,}76 \pm 0{,}02$ и $0{,}80 \pm 0{,}02$. Полученные результаты сравниваются с результатами измерения абс. ядерных магнитных моментов Co^{58} и Co^{60} в предыдущих работах.
Г. Соколик

14324. **Измерения ядерного магнитного резонанса изотопов Ba^{135} и Ba^{137}.** Уолшли, Роуленд (Nuclear magnetic resonance measurements of the isotopes barium-135 and barium-137. Walchli H. E., Rowland T. J.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1334 (англ.)

Ядерный магнитный момент Ba^{135} и Ba^{137} измерен методом ядерной индукции. Сравнивались частоты резонанса ядер Ba^{135}, Ba^{137}, Cl^{35} в одном и том же р-ре. Авторы измерили магнитные моменты (без диамагнитных поправок): для Ba^{135} $0{,}832293 \pm 0{,}000025$ $\mu_{яд}$, для Ba^{137} $0{,}931074 \pm 0{,}000055$ $\mu_{яд}$. Моменты определены с точностью, превышающей точность данных, полученных для этих же ядер методом молекулярных пучков.
Л. Шекун

14325. **Влияние давления на периоды распада радиоактивных веществ.** Шацман (Effet de la pression sur les périodes radioactives. Schatzman Evry), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 14, 853—854 (франц.)

Изменение потенциального барьера под действием давления приводит к увеличению значения $T_{1/2}$ для радиоактивных элементов. Приведен расчет, из которого следует, что для естественных радиоактивных элементов изменение $T_{1/2}$ должно иметь место при плотности $\rho = 3{,}5 \cdot 10^9$ *г/см*³.
И. Л.

14326. **Исследование углового распределения с помощью прибора с высокой разрешающей способностью по энергии. Длиннопробежные группы протонов реакции O^{18} (d, p) O^{19}.** Анлунд (Angular distributions with high energy resolution: long-range groups from $O^{18}(d, p)O^{19}$. Ahnlund Katarina), Arkiv fys., 1956, **10**, № 5, 425—430 (англ.)

С помощью спектрометра для тяжелых частиц с

фотографич. регистрацией (пластинки Илфорд С2, 50 μ); найдены группы протонов, соответствующих переходам ядра в основное и первое возбужденное состояния O^{19} и отличающихся по энергии всего на 94 ± 8 *кэв*. Исследована функция возбуждения р-ции O^{18} (d, p) O^{19} в интервале энергий дейтронов 790—880 *кэв*. По мнению автора, работа представляет особый интерес ввиду произведенных в последнее время теоретич. исследований структуры ядер массы 18 и 19.
Р. Ф.

14327. Новое измерение энергии γ-перехода, связанного с β-распадом S^{37}. Штрибель (Neuvermessung des mit dem β-Zerfall des S^{37} verbundenen γ-Übergangs. Stribel Th.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 3, 254 (нем.)

Энергия γ-линии S^{37}, образующегося в (n, p)-р-ции, идущей под действием быстрых нейтронов, определялась с помощью люминесцентного γ-спектрографа с кристаллом NaJ. Для отфильтровки β-излучения использована Cu-мишень. В качестве амплитудного анализатора использовался катодный осциллограф, с помощью которого спектр осциллографировался спустя 2 мин. после облучения Cl^{37} быстрыми нейтронами, и вторично через 33 мин., когда активность S^{37} падала до одного процента первоначальной. Одновременно снималась кривая спада числа регистрируемых γ-квантов с энергией выше 600 *кэв* со временем. Это позволяло исключить линии, принадлежащие Cl^{34}. Были изучены также 33-минутная компонента Cl^{34} и 5-минутная компонента S^{37}. Значение энергии γ-линии S^{37} получилось равным $3{,}09 \pm 0{,}03$ *Мэв*.
М. Ш.

14328. О γ-переходах с большой энергией в W^{182}. Бекстрём (On the high energy gamma-transitions of W^{182}. Bäckström Gunnar), Arkiv fys., 1956, **10**, № 4, 387—391 (англ.)

Распад Ta^{182} исследовался с помощью большого магнитного спектрометра с двойной фокусировкой. Особенно тщательно изучена область энергий $E_\gamma > 1100$ *кэв*. Разрешение спектрометра 0,21%. Уточнены энергии γ-линий DB $1121{,}6 \pm 0{,}2$ *кэв*, FB $1189{,}3 \pm 0{,}2$ *кэв* и DA $1221{,}8 \pm 2$ *кэв* (обозначения переходов см. РЖФиз, 1955, 24107). Разность энергий E_γ для DA и DB равна 100,4 *кэв* и хорошо совпадает с энергией γ-перехода BA из первого возбужденного состояния в основное состояние W^{182}. Обнаружены две конверсионные линии при 1139 ± 5 и $1158 \pm 2{,}5$ *кэв*, которые интерпретированы как K-линии γ-квантов 1254 и 1273 *кэв*, соответствующих переходам EA и HB. Показано, что оба перехода должны быть типа $E1$. Обсуждается схема уровней W^{182}.
А. М.

14329. Реакции N^{14} (α, n) F^{17} и Na^{23} (α, n) Al^{26}. Дойл, Роббинс (N^{14} (α, n) F^{17} and Na^{23} (α, n) Al^{26} reactions. Doyle W. T., Robbins A. B.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 3, 1056—1058 (англ.)

Изучались р-ции N^{14} (α, n) F^{17} и Na^{23} (α, n) Al^{26}. У F^{17} обнаружен уровень с E $0{,}54 \pm 0{,}04$ *Мэв*. E р-ции в случае образования ядра F^{17} в основном состоянии равна $-4{,}76 \pm 0{,}07$ *Мэв*. В Al^{26} обнаружены уровни при 0,3; 1,0; 1,4; 1,8; 2,5 и $2{,}9 \pm 0{,}2$ *Мэв*, а E р-ции Q для образования ядра Al^{26} в основном состоянии равна $-2{,}9 \pm 0{,}2$ *Мэв*. Обнаружена β-активность Al^{26} с $T_{1/2}$ 7 сек., что указывает на существование изомерного состояния в Al^{26} (соответствующее значение E р-ции Q равно $-3{,}2 \pm 0{,}2$ *Мэв*) вблизи 300 *кэв*.
Резюме авторов

14330. Описание сложной частицы с помощью функционала типа потенциальной ямы. Финкелстейн, Гасёрович, Каус (Description of a composite particle in terms of a functional potential well. Finkelstein R., Gasiorowicz S. G., Kaus P.), Canad. J. Phys., 1954, **32**, № 7, 480—491 (англ.)

Сделана попытка исследовать модель элементарной частицы, близкую к модели π-мезона, предложенной Ферми и Янгом. Согласно модели Ферми—Янга π-мезон является связанным состоянием нуклон-антинуклон. Работа представляет собой одну из попыток изучить структуру элементарных частиц и свести все многообразие элементарных частиц к одной или нескольким, подобно теории «слияния», предложенной де-Бройлем.
В. К.

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 14345—14348, 14416, 14422. Радиоактивные изотопы 14579, 14581—14589, 14592—14600, 14604, 14750, 14752

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

14331. Метод искаженных плоских волн в проблеме периодического потенциала. Слейтер (An augmented plane wave method for the periodic potential problem. Slater J. C.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 3, 603—608 (англ.)

В рассматриваемом методе в качестве базисных функций используются так называемые искаженные плоские волны. Эти волновые функции являются решениями ур-ния Шредингера со сферически симметричным потенциалом внутри области атома ($r \leqslant r_0$) и постоянным — вне ее. Они находятся сшиванием 2 решений: плоской волны вне атома и сферически симметричного решения с заданным значением логарифмич. производной при $r = r_0$, в качестве которых выбираются значения логарифмич. производной бесселевых функций, входящих в разложение плоской волны (для каждого l). Таким образом, функция и производная при $r = r_0$ непрерывны. Решение внутри атома находится в виде линейной комбинации собственных функций ур-ния Шредингера, коэфф. которой находятся вариационным методом: стационарность энергии при условии нормировки. Секулярное ур-ние, к которому приводит вариационный метод, решается точно. Каждому значению k соответствует бесконечное множество волновых функций, соответствующих различным значениям E, зависящим от величины k, но не от направления. В этом отношении рассматриваемый метод аналогичен приближению свободных электронов, однако он сильно различается при учете связанных состояний. Собственные значения зависят также от числа атомов данного сорта в элементарной ячейке, но не зависят от взаимной ориентации их. Кристаллич. структура оказывает влияние на линейную комбинацию искаженных плоских волн, из которых составляется волновая функция некоторого состояния. В заключение автор указывает, что предложенный метод может быть применен и для других потенциалов, однако, если отличие их от рассмотренного можно считать возмущением.
А. Зимин

14332. Таблицы атомных волновых функций и энергий для легких элементов. Тьюбис (Tables of atomic wave functions and energies for light elements. Tubis Arnold), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 1049—1051 (англ.)

Указывается, что таблицы волновых функций и энергий 1 s-, 2 s-, 2 p-оболочек (Morse и др., Phys. Rew., 1935, **48**, 948) содержат ошибки, связанные с вычислением кулоновских интегралов. Поэтому автор составил таблицы функций и энергий при помощи электронной счетной машины. Часть полученных результатов приведена в форме сводной таблицы: даны значения параметров функций 1 s-, 2 s- и 2 p-электронов для элементов от B до Si, находящихся в различных состо-

[ниях] 5-, 6-, 7-, 8-, 9- и 10-электронных конфигураций. Соответственно приведены значения энергии иона или атома в данном состоянии. Даны выбранные формы пробных волновых функций для вариационных расчетов и значения кулоновских интегралов (обменных и необменных), выраженных через параметры волновых функций. Д. Гречухин

14333. **Многоконфигурационное приближение в случае атомов типа гелия. Визбарайте Я. И., Кавецкис В. И., Юцис А. П.,** Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 282—284

Применено многоконфигурационное приближение к основной конфигурации атомов типа гелия от H^- до C^{4+} способом, при котором в случае основной конфигурации используются результаты самосогласованного поля, а поправки к энергии на многоконфигурационное приближение определяются при помощи водородоподобных аналитич. волновых функций. Полученные значения полной энергии сравнены с результатами метода неполного разделения переменных и эксперим. данными. Резюме авторов

14334. **Самосогласованное поле Фока в многоконфигурационном приближении для атома гелия. Визбарайте Я. И., Широнас В. И., Кавецкис В. И., Юцис А. П.,** Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 277—281

Приведены решения ур-ний Фока в двухконфигурационном приближении для конфигураций $2p^2$, $2s^2$, $3d^2$ и $3p^2$, рассматриваемых в качестве учитываемых конфигураций относительно основной конфигурации атома гелия. При помощи этих решений определены значения поправки к энергии основной конфигурации на разные многоконфигурационные приближения. Приведено также значение энергии, полученное с помощью метода самосогласованного поля Фока в шестиконфигурационном приближении $1s^2 - 2p^2 - 2s^2 - 3d^2 - 3p^2 - 2p3p$, и сравнено с опытным значением энергии. Резюме авторов

14335. **Вычисление диамагнитной восприимчивости атомов и ионов при помощи волновых функций, полученных вариационным методом. Гоу Цин-цюань, Чжан Кай-и** (應用變分波函數計算原子和離子的抗磁性的磁化率．苟清泉，張開義），物理學報,Ули сюэбао, 1953, 9, № 2, 93—103 (кит.; рез. англ.)

Предложен улучшенный метод вычисления диамагнитной восприимчивости атомов и ионов. Для вычисления значений $\bar{r}^2$ применены волновые функции и параметры Морзе, Юнга и Хорвица (Morse и др., Phys. Rev. 1935, **48**, 948). Согласно этим авторам, волновая функция атома берется в виде суммы волновых функций отдельных орбит и параметры, входящие в них, определяются вариационным методом. Вычислены значения атомной диамагнитной восприимчивости ($-\chi_A \cdot 10^6$) для He (1,66), Li^+ (0,65), Be^{2+} (0,35), B^{3+} (0,22), C^{4+} (0,15), N^{5+} (0,11), O^{6+} (0,08), F^{7+} (0,06), N^{8+} (0,05), Be (13,9), B^+ (6,85), C^{2+} (3,98), N^{3+} (2,78), O^{4+} (1,86), F^{5+} (1,38), Ne^{6+} (1,09), Na^{7+} (0,86), Mg^{8+} (0,65), F^- (8,55), Ne (6,13), Na^+ (4,57), Mg^{2+} (3,42). Эти величины больше, чем вычисленные методами Слейтера — Полинга (Pauling, Proc. Roy. Soc., 1927, **A114**, 181; Slater, Phys. Rev., 1930, **36**, 57) и Энгюса (Angus, Proc. Roy. Soc., 1932, **A136**, 569). Сопоставление вычисленных различными методами значений χ_A He и Ne с эксперим. данными (Wills, Hector, Phys. Rev., 1923, 23, 209; 1924, **24**, 418) показывает лучшее согласие для величин, рассчитанных авторами, особенно для 2*s*- и *p*-электронов. На основании полученных результатов авторы приходят к выводу о ненадежности диамагнитных инкрементов Энгюса. К. Родионов

14336. **Об особых свойствах тринадцатиэлектронных ионов. Яцимирский К. Б.,** Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 1, 96—99

Рассмотрена связь между свойствами двух- и трехвалентных ионов элементов четвертого периода от Sc до Ga и структурой их электронных оболочек. Показано, что в рядах Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Cu^{3+}, $Ga^{3+}d^5$ (тринадцатиэлектронные) ионы Mn^{2+}, Fe^{3+} нарушают монотонный характер изменения некоторых свойств: потенциалы ионизации, окислительные потенциалы, ионные радиусы, теплоты гидратации, прочность соединений, образованных этими ионами, упругости паров диссоциации галогенидов, кристаллич. структуры сульфидов и селенидов типа MX, скорости образования и распада комплексных соединений. Нарушения монотонности имеют место также для Zn^{2+}, Ga^{3+}. Все нарушения объясняются порядком заполнения электронами *d*-ячеек. С. Самойлов

14337. **Рекомбинация между электронами и положительными ионами. Байе, Кемада** (La recombinaison entre électrons et ions positifs. Bayet Michel, Quemada Daniel), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 334—338 (франц.)

Дан критич. обзор ряда работ, посвященных процессу деионизации газа, возбужденного в плазме электрич. разряда. Разбираются три случая рекомбинации. 1. Рекомбинация с излучением происходит между электроном и положительным ионом, и в результате получается атом в возбужденном состоянии с последующим излучением света. 2. Рекомбинация $A^+ + e \rightarrow A''$, где A'' — атом с двумя возбужденными электронами. 3. Рекомбинация с последующей диссоциацией. Автор считает, что процесс рекомбинации с излучением перекрывается более сложным и более быстрым процессом, в котором участвуют не менее двух атомов. О. Юрьева

14338. **Образование отрицательных ионов водорода при прохождении положительных ионов водорода через сверхзвуковую струю ртутного пара. Фогель Я. М., Крупник Л. И., Анкудинов В. А.,** Ж. техн. физики, 1956, 26, № 6, 1208—1221

Описана установка и разработана методика получения отрицательных ионов водорода, возникающих при прохождении положительного ионного пучка водорода через ртутную сверхзвуковую струю пара. Исследования показали, что наибольшее кол-во отрицательных ионов водорода возникает при энергиях протонов порядка 25 *кэв* и толщине струи, соответствующей т-ре ртути в кипятильнике $\sim 160°$ (для перехода $H^+_1 \rightarrow H^-_1$). Убыль атомов ртути из струи незначительна, и оказалось возможным исключить из системы масс-монохроматор. Упрощенная таким образом установка представляет собой источник отрицательных ионов с интенсивностью, на порядок большей, чем в газоразрядном источнике Файта. М. Конюков

14339. **Ионизация, производимая α-частицами в газовой смеси. Джесс, Садоскис** (Ionization by alpha particles in mixtures of gases. Jesse William P., Sadauskis John), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1755—1762 (англ.)

Проведены измерения ионизации, производимой α-частицами в благородных газах (He, Ne, Ar) при добавлении небольшой примеси ($<0,2\%$) другого газа. Измерения проводились двумя методами, описанными в предыдущих работах (Jesse и др., Phys. Rev., 1952, **88**, 417; 1950, **77**, 782). При увеличении конц-ии примеси отношение ионизации смеси к ионизации в чистом газе быстро возрастает, достигая приблизительного насыщения при конц-ии порядка 0,1%. Наибольшая относительная ионизация несколько различна для разных газов в пределах 1,3—1,5. При увеличении давления в камере относительная ионизация для некоторых

примесей (H_2, N_2, Ar) при малых конц-иях уменьшается. Однако, наибольшая достижимая относительная ионизация не зависит от давления. Наблюденный эффект авторы объясняют ионизацией молекул примеси при столкновениях с возбужденными метастабильными атомами основного газа. В соответствии с этим объяснением увеличение ионизации наблюдалось лишь для таких примесей, которые имеют ионизационный потенциал ниже энергии возбуждения метастабильных состояний основного газа. По полученным данным вычислено отношение ($\sigma_i : \sigma_d$) сечения ионизации молекул примеси при столкновениях с метастабильными атомами к сечению разрушения метастабильн. атомов при столкновениях с атомами основного газа. Изучение зависимости этого отношения от давления показывает, что в разрушении метастабилей играют существенную роль как столкновения двух атомов, приводящие к вынужденному излучению, так и столкновения трех атомов с образованием возбужденной молекулы. По значениям σ_d, взятым из других работ, вычислены σ_i для разных примесей.

Л. Вайнштейн

14340. Многократная ионизация ксенона, следующая за внутренней конверсией. Снелл, Плезонтон (Multiple ionization in xenon following internal conversion. Snell Arthur H., Pleasonton Frances), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1419—1420 (англ.)

Сообщаются итоги измерений вероятности образования многократно заряженных ионов Xe^{131}_{54} в результате процессов, последующих за конверсионным переходом Xe^{131*}. Из приведенной таблицы значений интенсивности образования иона с зарядом Z следует, что с наибольшей вероятностью, возникают ионы с $Z=8$ ($20,88 \pm 0,19\%$) и с вероятностью, находящейся в пределах точности метода (0,001%), образуются ионы с $Z \sim 30$, так что среднее $\bar{Z} = 8,04 \pm 0,04$. Указывается, однако, что достоверность величин интенсивности для $Z > 0$, приведенных в таблице, сомнительна.

Д. Гречухин

14341. К вопросу о систематизации атомных спектров. Гринман И. Г., Калинин С. К., Мурзуванов В. Л., Вестн. АН КазССР, 1956, № 9, 85—89

В заметке сообщается о создании атласа спектра ртути рядом авторов. Атлас состоит из трех частей: 1) описание серий, схемы энергетич. уровней, 2) таблицы длин волн, энергии уровней и интенсивности линий, 3) фотографич. изображение спектра, которое охватывает область 2200—10140А. Спектр Hg III и более высоких степеней ионизации в атласе не представлен.

Н. Яшин

14342. Спектральное излучение угольной дуги от 1900 до 2500А. Джонсон (Spectral radiance of the carbon arc from 1900 to 2500 A angstroms. Johnson Francis S.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 2, 101—103 (англ.)

Исследовано относительное распределение спектрального излучения угольной дуги в области 1900—2500 А. Отдельно изучалось излучение центральной части анода дуги и излучение разрядного столба. Для исследования применялся монохроматор с решеткой. Решетка давала незначительное кол-во рассеянного света. В качестве приемника излучения применялся фотоумножитель, катод которого был покрыт слоем салицилата натрия. Это покрытие имеет одинаковую квантовую эффективность флуоресценции в исследуемой спектральной области. Относительно большая толщина покрытия снижала влияние рассеянного света. Приводятся таблица и кривые распределения спектрального излучения от анода угольной дуги и от газового облака. Сделан вывод, что ниже 2100 А все излучение угольной дуги обусловлено свечением газового облака. В длинноволновой части спектра излучение в основном идет от раскаленного анода. Полученные результаты приведены в соответствие с абс. измерениями Пакера и Локка (Packer D. M., Lock C., J. Opt. Soc. America, 1952, **42**, 872 (A)).

Ю. Донцов

14343. К интерпретации спектроскопических измерений температур. Хульдт (Zur Deutung spektroskopischer Temperaturmessungen. Huldt L.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 5, 264—273 (нем.; рез. англ.)

Обсуждается спектроскопич. метод измерения т-р в искре. Отмечается, что спектроскопич. данные о т-ре искрового разряда дают т-ры $< 10\,000°$ К, в то время как ожидаемые по характеру спектра т-ры должны быть выше. Это обстоятельство объясняется тем, что интенсивности спектральных линий, используемых для определения т-ры, имеют максим. значения при $T = 5000$—$10\,000°$ К и благодаря наличию радиального и временного изменения т-ры искрового разряда не обязательно будут излучаться с максим. интенсивностью при максим. т-ре разряда. На примере зависимости интенсивности спектральных линий Mg I 5167/73/84 и 4354,5 А от т-ры при учете однократной и двукратной ионизации показано, что излучение этих спектральных линий с максим. интенсивностью при наличии радиального распределения т-ры имеет место на некотором расстоянии от оси искрового разряда. Т-ры двух искровых разрядов, отличающихся максим. т-рами (10000 и 20000° К), рассчитанные по указанным линиям Mg с учетом радиального распределения, дают близкие значения 7500 и 7700° К и не отражают максим. т-ру искрового разряда. Обсуждается вопрос об определении т-ры искрового разряда по молекулярному спектру CN. Рассмотрение диссоциации и возбуждения молекул CN приводит к выводу, что максим. излучение фиолетовой CN-системы лежит при $T < 8000°$ и определить по излучению CN полосы температуры выше 10000° нельзя. Сделан вывод, что для получения сведений о максим. т-ре искрового разряда необходимо использовать спектральные линии высокоионизированных атомов, для которых могут быть вычислены вероятности переходов.

Н. Прилежаева

14344. Двухквантовые переходы в микроволновом зеемановском спектре атомарного кислорода. Хьюз, Гейгер (Two-quantum transitions in the microwave Zeeman spectrum of atomic oxygen. Hughes V. W., Geiger J. S.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1842—1845 (англ.)

На радиоспектроскопе с объемным резонатором наблюдались переходы между магнитными подуровнями с $\Delta M = \pm 2$ для уровня $^3P_2$ атомарного кислорода. Для уровня $^3P_1$ переходы не наблюдались. Ширина наблюдаемых линий вдвое меньше, чем для обычных переходов, а интенсивность меняется более быстро в соответствии с теорией. Магнитные подуровни уровня $^3P_2$ атома кислорода расположены на различных расстояниях друг от друга, что делает неприменимой известную теорию для переходов с $\Delta M = \pm 2$. В данной работе развита необходимая теория. Аналогичные переходы имеют место в электрич. квадрупольном спектре $Rb^{85}F$ и зеемановских спектрах K и O_2.

Б. Осипов

14345. Сверхтонкая структура спектра парамагнитного резонанса Co^{60}. Добровольский, Джонс, Джефрис (Paramagnetic resonance hyperfine structure of Co^{60}. Dobrowolski W., Jones R. V., Jeffries C. D.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 3, 1001—1005 (англ.)

Сверхтонкая структура Co^{60} наблюдалась в магнитно разведенном монокристалле сульфата аммония

кобальта при 20° К методом парамагнитного резонанса. По сверхтонкой структуре определен спин $I=5$ и магнитный момент $|\mu| = 3{,}800 \pm 0{,}007\ \mu_{яд}$ для Co^{60} (без диамагнитной поправки). Из модели ядерных оболочек следует, что знак μ положительный. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения β, γ-спектроскопии, экспериментов по ядерному выстраиванию и интерпретируются на основании теории ядерных оболочек.

Б. Осипов

14346. Новая форма метода двойного резонанса. Букка (Eine neue Form der Doppelresonanzmethode. Bucka H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 16, 371 (нем.)

Предлагается видоизмененный метод двойного резонанса. В противоположность методу двойного резонанса, предложенному Бросселем и Кастлером, возбуждение атомов в резонансном устройстве осуществляется неполяризованным резонансным излучением, имеющим сверхтонкую структуру. Переизлученная резонансная линия подвергается самопоглощению и регистрируется фотоумножителем. Наличие радиочастотного резонанса определяется по изменению самопоглощения компонент сверхтонкой структуры переизлученной линии. Этим методом было измерено расщепление терма $7P_{1/2}$ изотопа Cs^{133}, равное $400{,}8 \pm 1$ *Мгц*.

Ю. Донцов

14347. Ядерный квадрупольный момент $_{57}La^{139}$. Люрс (Das Kernquadrupolmoment des $_{57}La^{139}$. Lührs Gerold), Z. Phys., 1955, **141**, № 4, 486—499 (нем.)

Сверхтонкая структура спектра La изучалась в полом катоде, охлаждаемом жидким азотом. Рабочим газом служили Ne, Ar, Kr. Исследование проводилось при помощи интерферометра Фабри — Перо. Изучена область 4500—6700 A. Измерения проведены на линиях нейтр. и ионизированного атомов. Приводится таблица результатов измерений, а также подробно разобрана структура трех линий La I и пяти линий La II. Константа квадрупольного взаимодействия определена для четырех термов и четырех линий спектра лантана. Константа магнитного взаимодействия определена для 18 линий La I и 7 линий La II. Квадрупольный момент ядра La^{139} равен $(0{,}3 \pm 0{,}1) \times 10^{-24}$ *см*². Проводится подробное обсуждение полученных результатов.

Ю. Донцов

14348 Д. Ядерная магнитная релаксация в одноатомных газах. Эйдриан (Nuclear magnetic relaxation in monatomic gases. Adrian Frank John. Doct. diss. Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2419 (англ.)

Сообщается о расчете времен магнитной ядерной релаксации в моноатомном газе (основное состояние атома $^1S_0$). В качестве механизма релаксации для ядер с $I > {}^1/_2$ рассматривалось взаимодействие квадрупольного момента ядра с электрич. полем деформированной электронной оболочки двух атомов в момент столкновения. Для ядер со спином $I = {}^1/_2$ рассматривалась связь магнитных моментов ядер с магнитным полем, возникающим при вращении асимметрично распределенного относительно оси ядер заряда деформированных оболочек. Указывается, что расчет дает хорошо согласующиеся значения времен релаксации с эксперим. значениями для ядер с $I = {}^3/_2$ и значительно расходящиеся для ядер с $I = {}^1/_2$.

Д. Гречухин

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редактор *М. Е. Дяткина*

14349. Новые идеи в химии. I, II. Леннард-Джонс (New ideas in chemistry. I, II. Lennard-Jones John), Chem. Age, 1954, **71**, № 1835, 519—524, 528; № 1836, 569—572, 574 (англ.)

Элементарное изложение основных идей квантовой химии.

14350. Замечания к расчету молекулярных интегралов при малом междуядерном расстоянии. II. Бингель (Bemerkungen zur Berechnung von Molekülintegralen bei kleinem Kernabstand. II. Bingel W.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 3, 186—192 (нем.)

Данное ранее (сообщение I, РЖХим, 1956, 60709) выражение переходных интегралов $K_{\alpha\beta}$ через вспомогательные функции $C_n(\rho)$ распространено на случай, когда атом B не лежит на полярной оси атомной орбиты (АО) атома A. $K_{\alpha\beta}(R) = \int a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1) / r_{b_1} \cdot d\tau_1$, где a_α, a_β — АО атома A с квантовыми числами $\alpha\,(n, l, m)$ и $\beta(n', l', m')$, r_{b_1} — расстояние между положением электрона (1) и ядром атома B, которое выражается в виде ряда по «стандартным интегралам» («СИ») $[b\vartheta_b\varphi_b / NLM_a] = \int ([NLM_a] / r_{b_1})\, d\tau_1$, где значок a указывает на принадлежность «стандартного распределения заряда» («СРЗ») $[NLM]$ атому A (определения и обозначения см. в сообщении I), а ϑ_b и φ_b — угловые координаты атома B. Этот результат получается путем разложения угловой части произведения слейтеровских АО $a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1)$ по сферич. функциям. Вычисление «СИ» производится при помощи разложения

$$1 / r_{b_1} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(r_<^k \middle| r_>^{k+1} \right) P_k(\cos\omega_b)$$

$$\begin{matrix} r_< \\ r_> \end{matrix} \begin{cases} \text{минимум} \\ \text{максимум} \end{cases} (r, R_b),$$

где ω_b — угол между прямыми AB и A1. Используя теорему сложения шаровых функций и интегрируя по углам, получают $[b\vartheta_b\varphi_b / NLM_a] = [4\pi / (2L+1)]^{1/2} \times S_{LM}(\vartheta_b\varphi_b) \times [b00 / NLM_a]$, где «СИ» $[b00 / NLM_a]$ совпадает с рассчитанным в сообщении I интегралом $[b / NLM_a]$. Таким образом, переходный интеграл $K_{\alpha\beta}$ при произвольном положении атома B получается из такового в случае нахождения атома B на полярной оси простым умножением на угловой множитель $[4\pi/(2L+1)]^{1/2}\ S_{LM}(\vartheta_b\varphi_b)$. Полученное выражение позволяет легко рассчитать суммы переходных интегралов по внешним атомам многоатомных молекул или комплексных ионов типа AB_p. В качестве иллюстрации рассматривается случай комплекса типа AB_6 при октаэдрич. расположении атомов B. Приводится разложение произведений АО d-электронов по «СРЗ».

Н. Гамбарян

14351. Приближенные молекулярные орбиты. IV. $3p\sigma_u$- и $4f\sigma_u$-состояния молекулы H_2^+. Далгарно, Льюис. **V. $1s\sigma$- и $2p\pi$-состояния HeH^{2+}.** Моисевич, Стюарт (Approximate molecular orbitals. IV. The $3p\sigma_u$ and $4f\sigma_u$ states of H_2^+. Dalgarno A., Lewis J. T. V. The $1s\sigma$ and $2p\pi$ states of HeH^{2+}. Moiseiwitsch B. L., Stewart A. L.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 4, 285—292; № 6, 480—488 (англ.)

IV. По вариационному методу построены приближенные молекулярные орбиты $3p\sigma_u$ и $4f\sigma_u$ для молекулярного иона водорода. Используются функции вида: $\Psi(3p\sigma) = \psi(3p\sigma) + q\Psi(2p\sigma)$ и $\Psi(4f\sigma) = \psi(4f\sigma) + q'\Psi(2p\sigma)$, где $\psi(3p\sigma)$ и $\psi(4f\sigma)$ — соответствующие функции объединенного атома (РЖХим, 1955, 8987)

с варьируемыми эффективными зарядами, а q и q' определяются из условия ортогональности функции $\Psi(3p\sigma)$ и $\Psi(4f\sigma)$ к функции $\Psi(2p\sigma)$, построенной ранее (сообщ. III, 1956, 6093). Точность найденных приближенных молекулярных орбит определяется путем вычисления различных физ. величин, точные значения которых вычислены ранее (РЖХим, 1955, 33804). Вычислены: полная и потенциальная энергия электронов, дипольные моменты переходов $3p\sigma - 1s\sigma$ и $4f\sigma - 1s\sigma$. Результаты опять свидетельствуют о том, что приближение объединенного атома является для возбужденных состояний иона H_2^+ значительно более точным, чем приближение, исходящее из разъединенных атомов. Последнее приводит к серьезным ошибкам даже при весьма больших межъядерных расстояниях. Т. Ребане

V. Вариационным методом вычислены МО для $1s\sigma$- и $2p\pi$- состояний иона HeH^{2+}. Исходные функции вариационной задачи имели вид: для H^+ $\psi(1s\,\sigma) = (1/S_1)\{27\alpha^3/\pi\}^{1/2}\cdot\exp\{-\alpha(2r_a + r_b)\} + p\ \{8\beta^3/\pi\}^{1/2}\times\exp(-2\beta r_a)$; для He^+ $\psi(2p\pi) = (1/S_2)\{243\alpha^5/32\pi\}^{1/2}\times\exp\{-(\alpha/2)\ (2r_a + r_b)\}\, r_a \sin\theta_a \cos\varphi_a + p\{\beta^5/\pi\}^{1/2}\times\exp(-\beta r_a)\, r_a \sin\theta_a \cos\varphi_a$, где $S_1^2 = (1/\alpha R)\,[(6\alpha R - 4)\times\exp(-2\alpha R) + (3\alpha R + 4)\exp(-4\alpha R)]$; $S_2^2 = (96/(\alpha R)^3)\ [\{1 + \alpha R - {}^3/_4(\alpha R)^2 + {}^3/_{16}(\alpha R)^3\}\ \exp(-\alpha R) - \{1 + 2\alpha R + {}^3/_4\ (\alpha R)^2 + {}^3/_{32}(\alpha R)^3\}\ \exp(-2\alpha R)]$. Рассмотрены 6 частных случаев: 1) $p = \infty$, $\beta = 1$, 2) $p = \infty$, β — варьируемый параметр; 3) $p = 0$, $\alpha = 1$; 4) $p = 0$, α — варьируемый параметр; 5) $\alpha = 1$, $\beta = 1$, p — варьируемый параметр; 6) параметр α такой же, как в 4, параметр β такой же, как в 2, p — варьируемый параметр. Приведены значения параметров для $0 \leqslant R \leqslant 5$ ат. ед. Для проверки полученных функций произведены расчеты полной энергии, потенциальной энергии $V = -\int\psi^*(4/r_a + 2/r_b)\,\psi d\mathbf{r}$, интегралов квадрупольных моментов $\overline{X}^2 = \int\psi^* x_a^2\psi d\mathbf{r}$ и $\overline{Z}^2 = \int\psi^* z_a^2\ \psi d\mathbf{r}$, интегралов дипольного момента $\overline{Z} = \int\psi^* z_a\psi d\mathbf{r}$ с найденными и точными функциями. Приведены таблицы всех вычисленных величин для $0 \leqslant R \leqslant 5$ ат. ед.

Е. Шусторович

14352. Полулокализованные орбиты и приближение ЛКАО. Такэути (Semilocalized Orbita s and LCAO approximation. Takeuchi Shin.について. 竹内新), 分析, 化學, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 82, 72—80 (япон.)

Если при построении волновой функции двух электронов в 2-атомной молекуле использовать только две атомные орбиты φ_a и φ_b, локализованные у разных ядер, то наиболее общий вид волновой функции основного состояния молекулы $\Psi = (\varphi_a\varphi_b + \varphi_b\varphi_a) + \alpha\varphi_a\varphi_a + \beta\varphi_b\varphi_b$ непосредственно вытекает из приближения метода валентных схем с наложением канонич. структур. Волновые функции метода МО с взаимодействием конфигураций и метода полулокализованных МО совпадают с функцией Ψ, хотя и записываются в более сложном виде. Коэфф. в этих волновых функциях однозначно выражаются через коэфф. α и β. Поэтому, доводя до минимума энергию молекулы по отношению к параметрам α и β в волновой функции метода валентных схем, можно затем построить полулокализованные орбиты Ψ_1 и Ψ_2, так чтобы $\Psi = (\psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1)$. Именно этот метод автор использует для расчета электронной энергии связи С—Н и построения соответствующих полулокализованных орбит в двухэлектронном приближении. Использована тетраэдрич. гибридная орбита атома С (te) и $1s$-орбита атома Н (h). Эффективный заряд ядра атома С $Z = 2{,}8118$. Длина связи принята СН равной 1,10А. Найдены значения параметров: $1 : \alpha : \beta = 1 : 0{,}2638 : 0{,}5775$. Соответствующие полулокализованные орбиты: $\psi_1 = 0{,}8048\ (h + 0{,}3007\ te)$; $\psi_2 = 0{,}9032\ (0{,}1373\ h + te)$. Вычисленное значение энергии $E = 3{,}24378$ ат. ед., дипольный момент равен $2{,}249\ D\ (C^+H^-)$.

Т. Ребане

14353. Расчет π-электронной поляризуемости полиенов и бензола по «металлической» модели молекул. Адамов М. Н., Милевская И. С., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 1, 57—60

Для вычисления поляризуемости (α) молекул с сопряженными связями рассмотрен электрон в одномерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками и компоненты при вычислении тензора поляризуемости π-электронов бензола в плоскости кольца, периметр молекулы аппроксимирован окружностью длиной $2\pi R$, равной $6a$, где a — длина связи С—С (2,6 ат. ед.). Невозмущенный гамильтониан $H^{(0)}$ есть $-({}^1/_2)(d^2/2dx^2)$(в ат. ед.) для линейного ящика и $-{}^1/_2 R^2\times d^2/d\varphi^2$ для окружности. Энергия возмущения W равна $-Fx$ и $FR\cos\varphi$ соответственно, x — координата вдоль пути электрона в линейном ящике, φ — полярный угол, F — напряженность электрич. поля. Расчет α сводится к расчету поляризуемостей отдельных одноэлектронных орбит. Возмущенная волновая функция имеет вид $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \ldots$, а $E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots$ Поправка 1-го приближения $\psi^{(1)}$ к волновой функции невозмущенной системы $\psi^{(0)}$ вычисляется из ур-ний: $(H^{(0)} - E^{(0)})\psi^{(1)} = (E^{(1)} - W)\,\psi^{(0)}$ и $\int\psi^{(1)*}\psi^{(0)}\,d\tau + \int\psi^{(0)*}\times\psi^{(1)}d\tau = 0$. Функцию $\psi^{(1)}$ можно вычислить точно, не производя обычного разложения ее в ряд по невозмущенным функциям $\psi_k^{(0)}$. Для линейного ящика длиной L: $\psi_k^{(1)} = {}^1/_2 F\sqrt{2/L}\ \{[(x - {}^1/_2 L)/\omega_k^2]\sin\omega_k x + [(4x - x^2)/\omega_k]\cos\omega_k x\}$, где $\omega_k = k\pi/L$; $k = 1, 2, 3\ldots$ Для основного состояния окружности $\psi_0^{(1)} = -(2R^3F/\sqrt{2\pi})\times\cos\varphi$, для остальных четных состояний $\psi_k^{(1)} = R^3F/\sqrt{\pi}\ \{\cos(k-1)\varphi/(2k-1) - \cos(k+1)\varphi/(2k+1)\}$; $k = 2, 4, 6\ldots$ для нечетных $\psi_k^{(1)} = R^3F/\sqrt{\pi}\times\{\sin(1-k)\varphi/(2k-1) - \sin(k+1)\varphi/(2k+1)\}$; $k = 1, 3, 5\ldots$ Вычислив поправку к энергии $E_k^{(0)}$, пропорциональную $F^2 - E_k^{(2)}$, авторы получают поляризуемость k-той орбиты линейного ящика длины L: $\alpha_k = (L^4/4k^2\pi^2)(5/k^2\pi^2 - {}^1/_3)$. α_k отрицательно для всех возбужденных состояний. Оценена продольная поляризуемость $\alpha_\parallel$ ряда полиенов с числом π-электронов n, равным 4,6, 8 и 10. Энергия возмущения W считалась равной $FS\cos 30°$, где S — координата вдоль цепочки. Тогда $\alpha_\parallel = {}^3/_2\sum_{k=1}^{n}\alpha_k$ в $\alpha_k L$ полагалось равным $2ma$. В результате для $n = 4$; $\alpha_\parallel = 54$ ат. ед. $n = 6$ $\alpha_\parallel = 204$ ат. ед. $n = 8$, $\alpha_\parallel = 513$ ат. ед. $n = 10$ $\alpha_\parallel = 1032$ ат. ед. Для основного состояния бензола ($k = 0$) $\alpha_0 = 2R^4$, при $k = 1$ $\alpha_1 = -{}^5/_3 R^4$ для четного состояния и $+{}^1/_3 R^4$ — для нечетного, при $k > 1$ $\alpha_k = -2R^4/4k^2 - 1$. 6 π-электронов бензола заполняют в основном состоянии орбиты $k = 0$ (2 электрона) и $k = 1$ (4 электрона). Их суммарная поляризуемость $\alpha_\pi = {}^4/_3 R^4$, т. е. 50,7 ат. ед. (опыт 55,3), так что за поляризуемость в плоскости бензольного кольца ответственны в основном π-электроны. Однако авторы считают, что результат завышен из-за предположения о полной свободе π-электронов при движении по кольцу.

Э. Бютнер

14354. О соединениях, содержащих кольцо симметричного триазина. Сообщение I. *Симм*-триазин. Сообщение II. Моно-, ди- и триаминотриазины.

Паолони (Sui composti contenenti l'anello della triazina simmetrica. Nota I. La s-triazina. Nota II. La monoammino-, la diammino- e la triammino-triazina. Paoloni Leonello), Rend. Ist. super. sanità, 1956, **19**, № 1, 67—72, 73—79 (итал.; рез. франц., англ., нем.)
См. РЖХим, 1956, 21671, 77290.

14355. Подвижность π-электронов в сопряженных цепях, содержащих гетерогруппы. Бил (Mobility of π-electrons in heterogeneous linear molecules. Beale R. N.), Nature, 1956, **178**, № 4523, 37—38 (англ.)

Измерены положения, интенсивность и величины силы осциллятора первых полос типа $\pi - \pi^*$ в спектрах поглощения ацетона, ацетоназина, бензальдегида, циннамальдегида, стильбена, дибензоила, азобензола, халькона, бензальацетона, циннамальацетона, бензальазина и циннамальазина. Исходя из представлений Куна, рассматривающего сопряженную систему как систему связанных осциллирующих диполей (Kuhn W., Helv. Chim. Acta, 1948, **31**, 1780), авторы вычислили долю силы осциллятора, приходящуюся на гетерогруппы изученных молекул. Найдено, что эта доля практически равна нулю во всех случаях, за исключением двух последних, где на полосу $\pi - \pi^*$-перехода, по-видимому, накладывается близко расположенная полоса $n - \pi^*$-перехода и соответствующие силы осцилляторов завышены. Поэтому автор заключает, что в этих молекулах сопряжение гетерогрупп с плоскими молекулами не увеличивает подвижность π-электронов атомов углерода, сопряженных двойных связей.

В. Алексанян

14356. Исследование комплексных соединений металлов методом молекулярных орбит. II. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и электроотрицательности переходных элементов, являющихся центральными атомами в комплексных солях. III. Электронные состояния неорганических комплексных ионов с координационным числом шесть. IV. Происхождение спектров поглощения неорганических комплексных соединений металлов. Курода, Ито (分子軌道法による錯鹽の研究 . 第 2 報. 遷移金屬原子のイオン化ポテンシアル, 電子親和力および電氣陰性度. 第 3 報. $[M(NH_3)_6]^{n+}$ 型錯イオンの電子狀態. 第4報 . 無機錯鹽の吸收帶の成因 . 伊藤一夫, 黒田陽子), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 8, 762—765; 766—770, 934—940 (япон.)

II. Потенциалы ионизации и сродство к электрону переходных элементов вычислялись с эффективными главными квантовыми числами, эффективными зарядами ядер и константами экранирования, найденными в предыдущей работе (Сообщение I, РЖХим, 1956, 45987). Из полученных таким образом потенциалов ионизации и сродства к электрону по ф-ле Малликена вычислялись электроотрицательности. На основании рассмотрения природы хим. связи между центральным атомом и аддендами и свойств свободных атомов принято, что электронные конфигурации центральных атомов комплексных солей являются промежуточными между $3d^m 4s^2$ и $3d^{m+1} 4s$. Для этого состояния и вычислялись электроотрицательности. На основании разностей электроотрицательностей центральных атомов металла и аддендов атомы металлов расположены в ряд, который должен передавать стабильности образуемых ими комплексных солей. Эта последовательность совпадает с рядом, выведенных из эксперим. данных по константам диссоциации комплексных солей в водн. р-рах.

III. Для объяснения спектров поглощения и магнитных свойств неорганич. комплексных солей методом ЛКАО рассчитаны электронные состояния октаэдрич. комплексных солей с координационным числом 6. Из найденных энергетич. уровней сделаны следующие заключения: связи между атомами металла и аддендами в ковалентных комплексных солях прочные; при образовании связи $3d$ орбита металла расщепляется на несвязывающий уровень f_{2g} и разрыхляющий e_g'; разность энергий этих уровней составляет 3—0,5 *эв* и больше в ковалентных комплексных солях. В зависимости от степени расщепления f_{2g} и e_g' уровней имеются 2 возможности для конфигурации d-электронов, которые согласуются с магнитными свойствами. На основании рассмотренных длин волн и интенсивности поглощения установлено, что переход между уровнями f_{2g} и e_g', т. е. переход $d\pi - d\sigma$ обусловливает полосы поглощения, характерные для комплексных солей.

IV. Неорганич. комплексные соли обладают слабой широкой полосой или полосами в интервале от близкой инфракрасной до близкой ультрафиолетовой. Эта полоса приписывается переходу $d\pi - d\sigma$ комплексов с координационным числом 6 по следующим соображениям: разность энергии между уровнями $d\pi$ и $d\sigma$, вычисленная в приближении ЛКАО, близка к наблюдаемой длине волны; наблюдаемое поглощение слабое, что соответствует запрещенным переходам, число разрешенных переходов d-электронов согласуется с наблюденным числом полос поглощения. Изменение длины волны полосы поглощения, обусловленное аддендами, р-рителем и состоянием аггрегации, согласуется с предсказанием для перехода $d\pi - d\sigma$.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 8, 5393, 5394 — M. Kubo

14357. О сродстве хинонов к метилу. Джакометти (Sull'affinità metilica dei chinoni. Giacometti G.), Nuovo cimento, 1956, **3**, № 6, 1488—1490 (итал.)

Теоретически исследована относительная скорость р-ции присоединения радикала CH_3 и место первичного акта присоединения к n-бензохинону (I), 1,4-нафтохинону (II) и антрахинону (III). Скорость р-ции определялась по индексу свободной валентности (I) и энергии поляризации в радикал (E (пол.)). Показано, что для первичного акта присоединения CH_3 к атому O реакционная способность убывает в ряду $I > II > III$, что соответствует опыту. Величины I и E (пол.) оценивались в предположении, что они мало отличаются от I, E (пол.) для соответствующих хинондиметанов. На примере бензохинона показано, что для E(пол.) это предположение подтверждается расчетом. Для атома C ароматич. ядра максим. Значение I, E (пол.) больше, чем для атома O. Реакционная способность атома C ароматич. ядра, имеющего максимальное значение I, E (пол.) больше, чем для атома O. Реакционная способность атома C ароматич. ядра, определенная как по I, так и по E(пол.), следует соотношению $II \geqslant I > III$. Тем самым опровергается вывод о том, что в первичном акте радикал CH_3 присоединяется к атому C ароматич. ядра хинонов.

С. Самойлов

14358. Исследование хемосорбции молекулы на двухмерном кристалле с локализованным электроном связи при помощи метода молекулярных орбит. Коутецкий (Studie chemisorpce molekuly na dvojrozměrněm krystalu s lokalisovaným vazebným elektronem pomocí metody molekulárních orbiŷů. Koutecky Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 5, 677—688 (чеш.)

Для установления связи между теориями хемосорбции и условием образования связи гомеополярного типа было избрано видоизменение метода МО Дьюара (Dewar M. J. S., Proc. Cambridge Phil. Soc., 1949, 45, 638). Как допустимое упрощение избран в качестве модели для адсорбирующей поверхности трехмерного кристалла двухмерный кристалл.

Таким образом были выведены общие ур-ния для вычисления энергии хемосорбции и для функций состояния электронов связи. Метод МО имеет некоторые недостатки при изучении хемосорбции на металлах, но и здесь результаты будут качественно правильны хотя с качеств. точки зрения. Подробно проведен расчет для адсорбции одноатомной молекулы. Приведены условия для справедливости теории Бонча-Бруевича (Ж. физ. химии, 1951, 25, 1033; РЖХим, 1955, 45597) и теории Волькенштейна (Ж. физ. химии, 1952, 26, 1462), представляющих собой особые случаи. К. Mayer

14359. Исследование хемосорбции молекулы на двухмерном кристалле с нелокализованным электроном связи при помощи метода молекулярных орбит. Коутецкий (Studie chemisorpce molekuly na dvojrozměrném krystalu s nelokalisovanym vazebným elektronem pomocí metody molekulárních orbitů. Koutecky Jaroslav), Chem. listy, 1956, 50, № 5, 689—701 (чеш.)

Для изучения той же проблемы, что и в пред. реф., но с локализованным электроном связи, используют видоизмененный метод МО для вычисления энергии и функции состояния одного или нескольких нелокализованных электронов связи в нескольких случаях при некоторых упрощающих предположениях. Так как функции Ванье представляют собой линейные комбинации функций состояния идеального кристалла, можно функции состояния электрона связи считать линейными комбинациями функций состояния молекулы и идеального кристалла. Значения энергии хемосорбции, определенные при помощи метода МО, подтверждают ранее выведенные общие соотношения. К. Mayer

14360. Отношение силовой постоянной к величине электроотрицательности и ковалентному радиусу. Вильямс (The relation of force constant to electronegativity and covalent radius. Williams R. L.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 1016—1017 (англ.)

Ранее была предложена эмпирич. ф-ла, связывающая силовую постоянную связи с произведением электроотрицательностей атомов, участвующих в связи (Gordy W., Phys. Rev., 1946, 69, 604). Автор показывает что обнаруженная Горди связь между силовой постоянной связи и произведением электроотрицательностей носит случайный характер и обусловлена наличием найденного им простого соотношения между величиной электроотрицательности и ковалентным радиусом $x_A = 0{,}761\cdot[x_A/r_A]^{0{,}70}$, где x_A—электроотрицательность атома, r_A—его ковалентный радиус и z_A — число валентных электронов. При подстановке найденного соотношения в ур-ние Горди получается известное эмпирич. ур-ние Гугенхеймера (Guggenheimer K. M., Proc. Phys. Soc., 1946, 58, 346). В. Алексанян

14361. Сравнительное исследование соединений элементов с метильными группами. Сандерсон (A comparative study of methyl compounds of the elements. Sanderson R. T.), T. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4531—4532 (англ.)

Сравниваются физ. и хим. свойства 34 известных соединений типа $A\ (CH_3)_n$. Найдено, что с уменьшением ионного характера связи $A - CH_3$ увеличивается летучесть этих соединений и уменьшается их реакционная способность по отношению к O_2, CO_2 и H_2O. Так, при полном заряде на CH_3 (Z_{CH_3}) $> -0{,}25$ эти соединения твердые, нелетучие и, по-видимому, представляют собой полимеры. Метильные соединения с $Z_{CH_3} \leqslant -0{,}07$, имеющие свободные орбиты, не очень удаленные от основного состояния (напр., при A = B, Al, Ga, In, Tl, P, As, Sb, Bi), воспламеняются на воздухе. Остальные соединения с низким Z_{CH_3}, но не имеющие таких орбит, не воспламеняются. Двуокись углерода взаимодействует с соединениями с $Z_{CH_3} \geqslant -0{,}15$. Рассматриваемые соединения гидролизуются водой, если $Z_{CH_3} > -0{,}07$; при $Z_{CH_3} < -0{,}07$ они с водой не взаимодействуют (за исключением Ga, In, Tl). В. Алексанян

14362. Энергия связи B — O и строение жидкого борного ангидрида. Маккензи (Energy of the B — O bond and the structure of liquid boron trioxide. Mackenzie J. D.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 187—188 (англ.)

Энергия активации вязкого течения борного ангидрида в четыре раза меньше соответствующей величины для SiO_2 (РЖХим, 1956, 64562). Если исходить из представления, что при вязком течении в жидкости представлены мономерные молекулы, и основываться на теории стеклообразного состояния B_2O_3, то переход от ассоциированной формы к жидкой сопровождается разрывом двух связей Si — O и двух связей B — O, так как согласно этой теории в B_2O_3 атомы бора находятся в вершинах двух 3-гранных пирамид с одним общим углом (I). Эти данные находятся в противоречии с высоким значением энергии связи B — O ~100 *ккал*. Согласно автору, с таким значением энергии связи B — O можно согласовать лишь структуру, в которой обе 3-гранные пирамиды BO_3^- имеют два общих атома кислорода (II).

```
—O               O—                   O
   >B — O — B<        I ⇄ — O — B<   >B — O — II
—O               O—                   O
```

В этом случае переход к вязкому течению сопровождается разрывом только одной связи B — O. В структуре II углы B — O — B меньше и поэтому она более плотно упакована. Следовательно, при повышении т-ры должно иметь место положительное отклонение от линейного хода изменения плотности с т-рой, что и наблюдается в действительности (РЖХим, 1953, 7247). В. Алексанян

14363. О «дробных» пиках в масс-спектре водорода. Туницкий Н. Н., Смирнова Р. М., Тихомиров М. В., Докл. АН СССР, 1955, 101, № 6, 1083—1084

При соударении ионов H_2^+ с молекулами, если энергия H_2^+ велика, происходит диссоциация с образованием H^+. В результате этого процесса в спектре масс появляется размытая линия кажущейся массы 1/2, интенсивность которой по отношению к линии 2 растет пропорционально давлению. Относительная интенсивность (ОИ) линии 1/2 сначала растет при увеличении энергии ионизирующих электронов, достигая вскоре практически постоянной величины (поперечное сечение диссоциации $\sigma = 1{,}4\cdot10^{-16}$ *см*^{2}). Падение ОИ линии 1/2 вблизи потенциала появления H_2^+ можно объяснить образованием невозбужденных ионов H_2^+ (с нарушением принципа Франка-Кондона), для которых сечение диссоциации меньше, чем для возбужденных. Возможно также, что из-за увеличенного времени пребывания ионов в ионном источнике, при малых энергиях ионизирующих электронов происходит бо́льшая потеря возбуждения. Л. Горохов

14364. Изучение энергий диссоциации N_2 и H_2 методом электронного удара. Торберн, Крагс (Electron impact studies of the dissociation energies of N_2 and H_2. Thorburn R., Craggs J. D.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 6, 682—685 (англ.)

На масс-спектрометре (МС) снимались кривые появления ионов (зависимость ионного тока от энергии электронов) N_2^+ и N^+, линейной экстраполяцией определялся их потенциал появления *A*, и на приборе Лозье определялась начальная кинетич. энергия изу-

чаемых ионов. В последнем случае ионы идентифицировались по положению изломов на кривой появления. Показано, что в процессе 1) $N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$ потенциал $A(N_2^+) = 15{,}7$ *эв* (на МС), а в процессе 2) $N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$ $A(N^+) = 24{,}4 \pm 0{,}1$ *эв* (на МС) или $24{,}3 \pm 0{,}3$ *эв* (на приборе Лозье), так что в процессе 2) ионы N^+ образуются с нулевой начальной кинетич. энергией. Принимая ионизационный потенциал $I(N) = 14{,}54$ *эв*, для энергии диссоциации $D(N_2)$ автор получил $E = 9{,}8$ *эв*, где E — энергия возбуждения продуктов р-ции 2). Поскольку Кларком (РЖХим, 1955, 31004) было показано, что $E = 0$, $D(N_2) = 9{,}8 \pm 0{,}2$ *эв*. Это наибольшее из трех вероятных значений $D(N_2)$: 9,764, 8,573, 7,383 *эв* — опубликованных до сих пор. Е. Франкевич

14365. Исследования потенциалов появления. I. Фридленд, Стракна (Appearance potential studies. I. Friedland Stephen S., Strakna Robert E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 815—816 (англ.)

С помощью масс-спектрометра измерены потенциалы появления (ПП)продуктов ионизации молекул метилового (I) и этилового спиртов (II) метил- (III) и этилацетата (IV). Для массовых чисел, указанных в скобках, найдены потенциалы появления (*в*): I (32—15) 11,36—14,96, II (46—27) 10,88—15,31, III (74—15) 10,95—14,26 IV (88—27) 10,67 —15,32. Н. Прилежаева

14366. Поведение замещенных бензолов при электронном ударе. Нитробензол и хлорнитробензол. Моминьи (Comportement du cycle benzénique substitué sous l'impact électronique: nitrobenzène et chloronitrobenzènes. Momigny J.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1956, **25**, № 1, 93—107 (франц.)

Получены масс-спектры нитробензола и *о*-, *м*-и *п*-хлорнитробензолов. При сопоставлении с данными предыдущих работ (РЖХим, 1956, 60733, 74135) найдено, что стабильность молекулярных ионов уменьшается в ряду: $C_6H_5F^+$, $C_6H_5Cl^+$, $C_6H_5Br^+$, $C_6H_5J^+$ $C_6H_5NO^+$, *м*-$C_6H_4(NO_2)Cl^+$, $C_6H_5NO_2^+$, *п*-$C_6H_4(NO_2)Cl^+$, *о*-C_6H_4-$(NO_2)Cl^+$. Наблюдаемая последовательность объясняется путем рассмотрения поляризуемостей молекул. По относительным интенсивностям пиков в масс-спектрах найдено, что энергия диссоциации связи C—N должна возрастать в ряду: $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NO, *м*-$C_6H_4NO_2Cl$, *п*-$C_6H_4NO_2Cl$, *о*-$C_6H_4NO_2Cl$ (со значениями от 74 до 84 *ккал/моль*). Среди ионов, образующихся при разрыве связи C — C, в масс-спектрах преобладают ионы $C_4H_m^+$. Существенного различия между масс-спектрами *о*-, *м*- и *п*-хлорнитробензолов не наблюдается. По-видимому, в момент электронного удара молекула перестраивается. и первоначальное различие в строении становится несущественным. Е. Франкевич

14367. Формулы для средних потерь энергии при столкновениях медленных электронов, движущихся в двухатомных газах. Хаксли (Formulae for the mean losses of energy in collisions of slow electrons moving in diatomic gases. Huxley L. G. H.), Austral. J. Phys., 1956, 9, № 1, 44—53 (англ.)

Выведены ф-лы для средних потерь энергии при столкновениях электронов с двухатомными молекулами при учете упругого рассеяния и изменения вращательного состояния молекулы. Рассмотрены распределения скоростей электронов по Максвеллу и по Дрювестейну; приведены ф-лы, удовлетворительно описывающие эксперим. данные для потерь энергии в H_2, O_2 и N_2. Е. Франкевич

14368. Электронные функции возбуждения первой отрицательной системы полос N_2^+. Стюарт (Electron excitation functions of the first negative banps of N_2^+. Stewart D. T.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 6, 437—440 (англ.)

Измерены вероятности возбуждения полос (0, 0), (0, 1) и (0, 2) первой отрицательной системы N_2^+. Спектр возбуждался электронным пучком в газе при низком давлении. Показано, что интенсивности всех трех исследованных полос прямо пропорциональны давлению и току. На основе этого сделано заключение о том, что наиболее существенным механизмом возбуждения до состояния $b^2\Sigma$ иона N_2^+ является однократное соударение с электроном молекулы N_2 в основном состоянии $x'\Sigma$. Функции возбуждения всех трех полос идентичны по форме, с резким подъемом от 20 *эв* до пологого максимума при 95 *эв*. Из измерений интенсивностей полос вычислены эффективные сечения возбуждения полос (0, 0), (0, 1) и (0, 2): 6,2; 2,4 и $0{,}65 \cdot 10^{-18}$ *см*². Эксперим. отношение интенсивностей полос 1,0 : 0,39 : 0,10 близко к рассчитанному по интегралам перекрывания: 1,0 : 0,31 : 0,072. Экстраполяция эксперим. данных и расчет вероятностей перехода показывают, что исследованным полосам отвечает 95% всей интенсивности системы $\nu' = 0$. Полное сечение уровня $\nu = 0$ $b^2\Sigma$ в максимуме в этом случае составляет $9{,}45 \cdot 10^{-18}$ *см*². В. Дианов-Клоков

14369. Электронные и колебательные состояния иона нитрита. Сидман (Electronic and vibrational states of the nitrite ion. Sidman Jerome M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2911 (англ.)

При т-ре 77° К исследованы спектры поглощения и флуоресценции кристаллич. $NaNO_2$, возбужденные линиями Hg 3650—3660 A. Оба спектра имеют общий основной переход, что указывает на разрешенный характер исследованного электронного перехода, расположенного при 25 960 *см*⁻¹. По данным автора, момент этого перехода направлен перпендикулярно плоскости NO_2^-, хотя наблюдается также некоторое дополнительное поглощение с моментом перехода, расположенным в плоскости NO_2^-. Из анализа тонкой структуры полос поглощения и флуоресценции определены значения нормальных колебательных частот в основном и возбужденном электронном состояниях NO_2^-: $\nu_1 = 1337 \pm 4$ (основное состояние) и 1018 ± 4 (возбужденное состояние); ν_2 829 ± 2 и 632 ± 4; ν_3 1270 ± 4. В. Алексанян

14370. Электронный спектр и структура свободного радикала NH_2. Рамзи (Electronic spectrum and structure of the free NH_2 radical. Ramsay D. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 188—189 (англ.)

Исследована в поглощении α полоса аммиака (4000—8300 A), обусловленная свободными радикалами $N^{14}H_2$ и $N^{15}H_2$, и проведен колебательный и вращательный анализ. Наблюдаемые полосы связаны с переходом *C*-типа между основным состоянием, в котором NH_2 изогнут, и возбужденным, в котором NH_2 имеет линейное строение. Идентифицировано 16 полос, квантовые число v_2' равны, вероятно, 5, 6, 7...20. Обнаружено увеличение колебательных интервалов от ~650 до ~1000 *см*⁻¹ с ростом колебательного квантового числа. Верхнее состояние является, видимо, электронным состоянием $^2\Pi$, основное — состояние $^2B_1$. Интенсивности вращательных линий чередуются как 3:1. Для основного состояния найдено (в *см*⁻¹): $A_{000}'' = 23{,}62$; $B_{000}'' = 12{,}94$; $C_{000}'' = 8{,}19$; откуда следует $r_{000}''(NH) = 1{,}02_5$ A; $\angle HNH = 103°$. Т. Бирштейн

14371. Спектры поглощения свободных радикалов PH_2 и PD_2. Рамзи (Absorption spectra of free PH_2 and PD_2 radicals. Ramsay D. A.), Nature, 1956, **178**, № 4529, 374—375 (англ.)

Исследованы спектры поглощения радикалов PH_2 и PD_2, полученных при фотолизе PH_3 и PD_3 методом

световой вспышки. Найдены одиннадцать полос в области 3600—5500 А, представляющие собой прогрессии от деф. кол. PH_2 и PD_2 в верхнем электронном состоянии. При увеличении квантового числа (n) значение колебательного кванта сначала уменьшается, затем, начиная с $n > 7$ для PH_2 и $n > 9$ для PD_2, растет. Наблюдаемый факт автор объясняет влиянием сил отталкивания между атомами водорода (дейтерия) при увеличении амплитуды колебания, что приводит к увеличению частоты колебания. В. Алексанян

14372. Спектр радикала циклопентадиенила. Траш (Spectrum of the cyclopentadienyl radical. Thrush B. A.), Nature, 1956, **178**, № 4525, 155—156 (англ.)

Методом световой вспышки исследованы продукты фотолиза газообразного циклопентадиена и ферроцена, разбавленных инертными газами (N_2 и CO_2). В спектре поглощения найдены две головы полос при 29 581 и 29 911 *см*$^{-1}$, приписываемые образующемуся при фотолизе радикалу $C_5H_5^{\cdot}$. Период полураспада предполагаемого радикала составляет $<10^{-4}$ сек. Предположение автора согласуется с теоретич. расчетами, предсказывающими для радикала $C_5H_5^{\cdot}$ разрешенный переход $E_1'' - A_2''$ с энергией 4,02 *эв* (опыт 3,67 и 3,70 *эв*). Кроме того, с теорией согласуется также и то обстоятельство, что до 2400 А (6 *эв*) другие полосы поглощения не наблюдаются. Разложение предполагаемого радикала $C_5H_5^{\cdot}$ сопровождается появлением сплошного поглощения ниже 3500 А без видимых признаков структуры. При фотолизе в отсутствие инертных газов полосы C_5H_5 не наблюдались. В этом случае в спектре ферроцена имеются две интенсивные полосы поглощения, соответствующие подуровням состояний x^5D и a^5F атома Fe. Автор предполагает, что при разложении ферроцена выделяющиеся атомы Fe находятся в состоянии a^5F. В. Алексанян

14373. Спектры поглощения в вакуумной ультрафиолетовой области некоторых галогенопроизводных метана. Связь между спектрами. Зобел, Данкан (Vacuum ultraviolet absorption spectra of some halogen derivatives of methane. Correlation of the spectra. Zobel C. Richard, Duncan A. B. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2611—2615 (англ.)

Получены спектры поглощения CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CCl_2F_2 и CF_4 в далекой УФ-области с большим разрешением. В спектре CCl_2F_2 длинноволновый максимум был разрешен на два у 56 465 и 65 402 *см*$^{-1}$ и наблюдались полосы 69 443 *см*$^{-1}$, в которой измерено 14 полос колебательной структуры до 69 443 + 13 ν_4, и 3 максимума 79 189, 84 631 и 87 207 *см*$^{-1}$. В спектре CF_4 наблюдается один электронный переход у 110 500 *см*$^{-1}$. Поглощения в более длинноволновой области не обнаружено. В спектре CCl_4 наблюдались 5 электронных переходов у 76 900, 78 490, 70 390, 89 130 *см*$^{-1}$ и слабая полоса у 57 000 *см*$^{-1}$. Спектр $CHCl_3$ состоял из 6 максимумов у 85 616, 79 491, 77 640, 75 245, 70 182 и 57 140 *см*$^{-1}$, а CH_2Cl_2 из 11 максимумов, из которых 57 140, 75 245 и 85 616 *см*$^{-1}$ соответствуют электронным переходам. В спектре CH_2Cl_2 найдено 11 электронных переходов. Приведена схема электронных уровней энергии. Однотипность спектров — наличие перехода при ~57 000 *см*$^{-1}$, объясняется тем, что этот переход соответствует возбуждению несвязанного электрона Cl на разрыхляющую орбиту C — Hal (полоса *A*). Это подтверждается пределами сходимости серий, одинаковыми для CH_2Cl_2, CCl_2F_2 и CH_3Cl, а также одинаковой колебательной структурой однотипных полос CH_2Cl_2 и CCl_2F_2. Частота вал. кол. C — Cl равна 670 *см*$^{-1}$ в возбужденном и 704 *см*$^{-1}$ в основном состоянии. Деф. кол. C — H имеет частоту 1429 *см*$^{-1}$ в основном и 1617 *см*$^{-1}$ в возбужденном состоянии. Для CF_4 потенциал ионизации 14,21 *эв* удовлетворительно согласуется с границей сплошного спектра поглощения. Е. Покровский

14374. Спектры поглощения метафторхлорбензола в ближней ультрафиолетовой области. Кришнамачари (The ultraviolet absorption spectrum of meta-fluorochlorobenzene. Krishnamachari S. L. N. G.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 3, 151—152 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 49847) получены спектры поглощения паров *м*-фторхлорбензола при т-рах от —80 до 100°. В области 2850—2350 А обнаружено ~200 дискретных полос поглощения, в более коротковолновой области поглощение непрерывно. Дискретная система отнесена к переходу $A'—A'$. За переход 0,0 выбрана полоса с частотой 37 026,5*см*$^{-1}$. Спектр интерпретирован на основании следующих частот основного (первая цифра) и возбужденного (вторая цифра) состояний (в *см*$^{-1}$): 688, 636 (вал. кол. CCl); 895, 846; 1007, 966 (кол. кольца);—, 1023; 1229, 1218 (вал. кол. C — F). О. Пахомова

14375. Ультрафиолетовые спектры поглощения α- и β-метилнафталинов в жидком и твердом состояниях. Банерджи (Ultraviolet absorption spectra of α-methyl naphthalene and β-methyl naphthalene in the liquid and solid states. Banerjee S. B.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 3, 106—116 (англ.)

Получены спектры поглощения в близкой УФ-области α- и β-метилнафталинов в жидком (+37°) и твердом (—180°) состояниях. У обоих в-в наблюдаются 2 системы полос. Полоса 0,0 первой системы α-метилнафталина в жидком состоянии (31 192 *см*$^{-1}$) на 976 *см*$^{-1}$ смещена в длинноволновую сторону по сравнению с парами. Полоса 0,0 в твердом состоянии (31 285 *см*$^{-1}$) смещена относительно жидкости на 93 *см*$^{-1}$. Для второй системы имеет место более значительное смещение при затвердевании жидкости и охлаждении до — 180°. Автор принимает, что уровень электронной энергии в твердом состоянии расщепляется вследствие образования виртуальных связей с другими молекулами. Полоса 0,0 первой системы β-метилнафталина при сжижении пара смещается в длинноволновую сторону на 391 *см*$^{-1}$ (31 593 —31 114 *см*$^{-1}$), а при затвердении на 479 *см*$^{-1}$; полоса 0,0 второй системы при снижении смещается на 1584 *см*$^{-1}$, а при затвердевании на 234 *см*$^{-1}$. В случае β-метилнафталина уровень электронной энергии не расщепляется. В. Еременко

14376. Длинноволновые полосы поглощения растворов тианафтена в йодистом этиле. Падхье, Пател (Long wavelength absorption band of thianaphthene in ethyl iodide. Padhye M. R., Patel J. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) **15**, № 4, B206—B208 (англ.)

Получен спектр поглощения р-ра тианафтена (I) в йодистом этиле. Обнаружено три максимума поглощения с частотами 23 917 ± 60, 25 406 ± 60 и 26 695 ± ± 60 *см*$^{-1}$. Это поглощение рассматривается как слабый синглет-триплетный переход, усиленный благодаря взаимодействию молекулы I с р-рителем. О. Пахомова

14377. Спектры поглощения растворов и паров бензоселенофена в ближней ультрафиолетовой области. Падхье, Пател (The near ultraviolet absorption spectrum of benzoselenophene in solution and in vapour phase. Padhye M. R., Patel J. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) **15**, № 4, B171—B174 (англ.)

Получен спектр поглощения р-ра бензоселенофена (I) в гептане. Приведены кривая поглощения I вместе с кривой поглощения р-ра тианафтена (II), полученной авторами ранее (РЖХим, 1955, 33819), а также таблица длин волн и коэффициентов поглощения основных мак-

симумов в р-рах I и II. Обнаружены три основные области поглощения I (2800—3000, 2400—2680 и 2000—2400 А), соответствующие трем областям поглощения II и нафталина. Приведены таблица частот и приблизительная оценка интенсивностей полос наиболее длинноволновой системы, отвечающей разрешенному переходу. Анализ спектра проводится по аналогии с анализом спектра поглощения II. В первой области за полосу 0,0 разрешенного перехода $A' - A'$ выбраны полосы 33 288 $см^{-1}$ (в парах) и 32 777 $см^{-1}$ (в р-ре).

О. Пахомова

14378. **УФ-спектры поглощения дизамещенных бензолов. Рамачандра-Рао** (Ultraviolet absorption spectra of disubstituted benzenes. Ramachandra Rao C. N.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 666—667 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в-в общей ф-лы 1,3-$RR'C_6H_4$ ((I), $R = NH_2$; (II); $R = N_3$). Для I (если R' — электроноакцепторная), а для II (если R' — электронодонорная группа) наблюдается приблизительно линейная зависимость между $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = \lambda - 203,5$, где λ — длина волны первой первичной полосы бензола в $m\mu$) и значением σ для R' (по Гамметту): $\Delta\lambda = \rho'\sigma + C$. Зависимости нет, если R и R' имеют одинаковые электрич. свойства. Очевидно, смещение первой полосы C_6H_6 тем больше, чем больше взаимодействие R и R' с бензольным кольцом, обусловливаемое противоположным характером обоих заместителей.

А. Сергеев

14379. **Спектры поглощения *n*-нитропроизводных дифениламина. Бугай П. М.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, 8, 67—76

Исследованы спектры поглощения дифениламина и его 4-нитро- (I) и 4,4'-динитропроизводных (II) в спирте, дихлорэтане, смеси спирт $+ C_2H_5ONa$ и конц. H_2SO_4. Приведены λ (макс.), lg ε и кривые спектров поглощения. Предполагается, что C_2H_5ONa вызывает у I и II образование хиноидной структуры и солей ионного типа, обусловливающих наблюдаемое появление углубленной интенсивной окраски, а H_2SO_4 сначала действует окисляюще, а затем образует соединения ионно-азениевого типа с участием N-аминогруппы, также вызывающие углубление окраски. А. Сергеев

14380. **Спектры поглощения *o*-нитропроизводных дифениламина и сравнение их со спектрами поглощения аналогичных его *n*-нитропроизводных. Бугай П. М., Конельская В. Н.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, 8, 77—87

На основании изучения спектров поглощения (СП) 2-нитро-, 2,2'-динитро- и 2-метокси-2'-нитродифениламинов в спирте, смеси спирт $+ C_2H_5ONa$ и конц. H_2SO_4 и сопоставления с аналогичными данными для *n*-нитропроизводных (см. пред. реф.) авторы предполагают, что и в случае орто-производных C_2H_5ONa вызывает образование хиноидной структуры, а H_2SO_4 — образование азениевых солей, с соответствующим углублением окраски. Приведены λ (макс), lg ε и кривые спектров поглощения.

А. Сергеев

14381. **Спектры поглощения в связи с реакционной способностью некоторых галогенозамещенных ароматических соединений. Смит, Тертон** (Absorption spectra in relation to the chemical reactivity of some halogeno-aromatic compounds. Smith F., Turton Lilian M.), J. Chem. Soc., 1955, April, 1350—1354 (англ.)

Приведены полученные авторами и взятые из литературы значения λ (макс) и ε УФ-спектров поглощения следующих производных бензола (указаны заместители): 1,2-$(CH_3)_2$, 1-$CHCl_2$-2-CCl_3, 1,4-$(CH_3)_2$, 1,4-$(CH_2Cl)_2$, 1,4-$(CCl_3)_2$, C_2H_5,-$CCl_2 \cdot CCl_3$, 1,3,5-$(CH_3)_3$, 1,3,5-$(CCl_3)_3$-2- Cl, 1 - CH_3 -2, 3, 4,5, 6 - $(Cl)_5$, 1 - $CHCl_2$-2,3,4,5,6-$(Cl)_5$, 1-CCl_3-2, 3, 4, 5,-$(Cl)_4$, 1-C_2H_5-2,3, 4, 5, 6- Cl_5, 1-CH_2CCl_3-2, 3, 4, 5-$(Cl)_4$, 1,2-$(CH_3)_2$-3, 4, 5, 6-Cl_4, 1,2-$(CHCl_2)_2$-3,4, 5,6-$(Cl)_4$, 1,4-$(CH_3)_2$-2, 3, 5, 6-$(Cl)_4$, 1,4-$(CHCl_2)_2$-2, 3, 5,6-$(Cl)_4$ и 1, 3, 5-$(CCl_3)_3$- 2, 4, 6- $(Cl)_3$. Показано, что при увеличении числа атомов Cl в боковой цепи интенсивность полосы поглощения λ в области 2800—3100 А возрастает, за исключением тех случаев, когда заместители расположены симметрично (*n*-ксилол, мезитилен). Найдено, что имеется связь между характером спектра хлорзамещенного соединения и степенью легкости, с которой это соединение превращается в соответствующее фторзамещенное при р-ции с безводн. HF. Когда спектр хлорированного соединения сходен со спектром бензойной к-ты, то р-ция протекает сравнительно легко; если же он напоминает спектр соответствующего углеводорода или фторуглеродного соединения, то р-ция затруднена или даже вовсе невозможна. В спектрах поглощения р-ров 1, 1, 1-трихлор-2, 2-дифенилэтана (I), 1, 1, 1-трихлор-2, 2-ди-*n*-хлорфенилэтана (II) и 1, 1, 1-трихлор-2, 2-ди-*n*-фторфенилэтана (III) в циклогексане интенсивность полосы 2500—2700 А у III наибольшая по сравнению с I и II. Авторы видят в этом подтверждение положения, что F является лучшим донором электронов, чем Cl. Бензотрихлорид и этилбензоат имеют сходные спектры и в обоих случаях заместитель дезактивирует бензольное ядро и ориентирует в *м*-положение.

Н. Кислинский

14382. **Спектральные свойства органических полупроводников. I. Спектры поглощения пленок катионовых красителей. Уэйгл** (Spectroscopic properties of organic photoconductors. I. Absorption spectra of cationic dye films. Weigl John W.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 364—370 (англ.)

Получены спектры поглощения с поправками на отражательную способность осажденных из р-ра пленок красителей: кристаллического фиолетового, малахитового зеленого (I), фуксина основного, трипофлавина, метиленового голубого, родамина *B* (II), пинацианола. Полученные кривые поглощения показывают, что наиболее длинноволновые полосы красителей расширяются в спектрах кристаллов почти вдвое по сравнению с полосами в спектрах р-ров. Полосы двух других, более коротковолновых переходов спектра кристалла имеют ширину, сравнимую с соответствующими полосами спектра р-ров. Во всех случаях наблюдается сложное строение полосы первого перехода в спектре кристалла. Автором произведено графич. разделение первых полос спектров I и II на два отдельных максимума, причем ширина полученных таким образом двух компонент первого перехода оказывается того же порядка, что и полосы в спектре р-ров. Соотношение сил осцилляторов между тремя переходами в спектре пленки и тремя переходами в спектре р-ра практически одинаково. Независимость структуры первого перехода в спектре пленки от т-ры, обнаруженная автором, указывает, что наблюдаемое сложное строение полосы не связано с колебательной структурой. Найденное расщепление первого возбужденного уровня катиона красителя в поле кристалла автор связывает с образованием свободного экситона.

В. Броуде

14383. **Магнитное возмущение самых нижних триплетных состояний ароматических молекул растворенным кислородом. Эванс** (Magnetic perturbation of the lowest triplet states of aromatic molecules by dissolved oxygen. Evans D. F.), Nature, 1956, 178, № 4532, 534—535 (англ.)

Для выяснения влияния растворенного O_2 исследован спектр бензола (I), насыщ. O_2, воздухом или N_2. В спектре I без O_2 не наблюдается поглощения в области 34000 $см^{-1}$ (2900 А), которое связывалось с переходом в триплетное состояние $^3E_{1u}$. Полосы поглощения

около 3300 А, соответствующие переходу в триплетное состояние (возможно $^3B_{1u}$), исчезают при замене растворенного O_2 на N_2 и становятся интенсивнее при насыщении I чистым O_2. Влияние растворенного O_2 объясняется спин-орбитальным возмущением триплетного уровня неоднородным полем парамагнитной молекулы O_2. Магнитное возмущение более высоких синглет-триплетных переходов может являться причиной основного поглощения, наблюдаемого для O_2, растворенного в ароматич. растворителях. Невозмущенные синглет-триплетные полосы должны быть значительно слабее, что подтверждается также большим временем фосфоресценции триплета I. Аналогичные явления наблюдались для нафталина. Триплетный уровень бромбензола (II) так сильно возмущен тяжелым атомом Br, что при насыщении II O_2 почти не наблюдается изменений в его триплетной полосе поглощения. Полученный результат подтверждает предположение, что гашение флуоресценции ароматич. углеводородов под влиянием O_2 и NO объясняется магнитным возмущением, которое облегчает безызлучательный синглет-триплетный переход из возбужденного состояния. Е. Шусторович

14384. Исследование способности сложных органических молекул флуоресцировать и фосфоресцировать. **З е л и н с к и й В. В., Е м е ц Н. П., К о л о б к о в В. П., П и к у л и к Л. Г.**, Изв. АН СССР, сер. физ, 1956, **20**, № 5, 507—513

Исследовалась зависимость вероятности безызлучательных переходов возбужденных молекул (с лабильного уровня на метастабильный r, с лабильного на основной без излучения q_1, с метастабильного на основной с излучением π и с метастабильного на основной без излучения q_2) от т-ры, р-рителя и строения молекул. Вероятность r от т-ры, по-видимому, зависит слабо. Вероятность q_2 для одних органич. соединений изменяется очень мало с т-рой, для других же наблюдается заметное температурное тушение фосфоресценции. В нейтр. и слабополярных р-рителях у большинства соединений вероятность r очень мала. Заметно возрастает r в полярных р-рителях и особенно сильно в р-рителях, содержащих в составе молекул атом Br. В зависимости от строения исследуемых молекул и свойств р-рителя вероятность r может очень сильно изменяться. На вероятность q_1 определяющее влияние оказывает расстояние между основным и возбужденным уровнями. У родственных соединений (фталимидов) влияние особенностей структуры и специфика действия р-рителя отодвигаются на второй план. Если в нескольких р-рителях у данного в-ва спектры флуоресценции совпадают, то квантовые выходы тоже одинаковы. Табулированы отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции замещ. фталимидов в различных р-рителях. В. Клочков

14385. Рассеяние колебательных квантов возбужденной молекулы окиси азота при соударениях с другими молекулами. **К л е й н б е р г А. В.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 4, 469—477

Изучено перераспределение интенсивностей в полосах 2049, 2151 и 2265 А спектра флуоресценции газообразной окиси азота NO при добавлении посторонних газов. Интенсивность флуоресценции увеличивалась для полос (0′, ν″), по сравнению с полосами (1′, ν″), из-за увеличения числа актов дезактивации колебательного кванта (1′, 0′) возбужденной молекулы NO. Получены выражения для количеств. оценки эффективности рассеяния колебательного кванта при соударении с молекулами посторонного газа, а также приведены результаты измерений для случая 13 посторонних газов: He, Ne, Ar, H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, паров H_2O, C_2H_5OH, гексана и циклогексана. Наблюдаемые отклонения эксперим. зависимостей от теоретич. объясняются увеличением эффективности поглощения света вследствие улучшения совпадения контуров линий поглощения NO (из-за их уширения с давлением) с поглощаемыми возбуждающими линиями, что подтверждается экспериментом. Изучено также тушение флуоресценции NO различными посторонними газами и вычислены вероятности тушения. В. Дианов-Клоков

14386. Спектры поглощения некоторых органических соединений, адсорбированных на хлористом калии. **Ф и а л к о в с к а я О. В.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 4, 595—597

Близость спектров поглощения (СП) бензола (I) и пиридина (II), адсорбированных на KCl, к их СП в твердом состоянии при — 180°, а также обратимость сорбции и десорбции I и II и легкость вытеснения их аммиаком указывают на физ. характер адсорбции; то же наблюдается для α-пиколина и хлорбензола, тогда как характер изменения СП анилина при адсорбции на KCl и необратимость последней, по-видимому, обусловлены хим. природой адсорбции. А. Сергеев

14387. Влияние содержания катионов железа в бентоните на спектр поглощения адсорбированного амина. **С и д о р о в а А. И.**, Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 4, 586—587

Для установления влияния содержащихся в бентоните (I) ионов на молекулу адсорбата исследованы спектры поглощения (СП) дифениламина, адсорбированного на естественном, электродиализованном и обработанном H_2SO_4 образцах I, а также пирокатехина — на $Fe_2(SO_4)_3$, естественном и электродиализованном I; приведены кривые СП. Отчетливой зависимости изменения СП от наличия K^+, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+} не наблюдалось. Поэтому сделан вывод, что преобладающее влияние на СП оказывают не эти ионы, а особенности структуры поверхности I. А. Сергеев

14388. Спектр и квантовые состояния иона европия в кристалле. I. Спектр поглощения безводного $EuCl_3$. **С э р, Ф р и д** (Spectra and quantum states of the europic ion in crystals. I. Absorption spectrum of anhydrous europic chloride. **S a y r e E d w a r d V., F r e e d S i m o n**), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1211—1212 (англ.)

Исследован спектр поглощения безводного $EuCl_3$ в видимой области. Найдено, что окружение иона европия в кристалле имеет симметрию C_{3v}, что доказывается совпадением спектра поглощения $EuCl_3$, загрязненного $PrCl_3$(порядка нескольких частей на 1 млн.), со спектром поглощения чистого $PrCl_3$. В спектре $EuCl_3$ найдены группы линий в желтой (одна линия), зеленой (5250А) и синей областях (4656А). Показано, что верхние состояния Eu^{3+}, участвующие в этих переходах, характеризуются значениями квантового числа J, равными соответственно 0, 1 и 2. В. Алексанян

14389. Спектры поглощения комплексов Co (3+). II. Повторное определение спектрохимического ряда. **С и м у р а, Ц у т и д а** (Absorption spectra of Co (III) complexes. II. Redetermination of the spectrochemical series. **S h i m u r a Y o i c h i, T s u c h i d a R y u t a r o**), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 3, 311—316 (англ.)

Получены спектры поглощения в видимой и УФ-области в р-рах для многих комплексов Co (3+) с аминами, оксалатами, карбонатами и аминокислотами. Приведены кривые поглощения в области 40—140·10^{13} сек.$^{-1}$ для $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$, $[CoEn_3](ClO_4)_3$, *цис-* и *транс-* $[CoEn_2(NH_3)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$, $[Co(O_6Mo_6O_{18}H_6)(NH_4)_3 \cdot 7H_2O$, $[Co(NH_3)_4Ox]ClO_4 \cdot H_2O$, $[Co(NH_3)_2Ox_2]NH_4 \cdot H_2O$, $[CoOx_3]K_3 \cdot 3H_2O$, $[CoEn_2CO_3]ClO_4$, $[Co(NH_3)_4CO_3]ClO_4$, $[CoEn_2Ox] \cdot Cl \cdot 3H_2O$, [Co En_2 глицин] $(ClO_4)_2$, [Co En_2 лейцин] $(ClO_4)_2$, β-[Co глицин$_3$]·H_2O, α-[Co глицин$_3$]·2 H_2O, [Co EDTA] Na·4 H_2O. Установлен следующий спектрохим. ряд (порядок гипсохромного влияния аддендов на

первую или вторую полосы поглощения металлич. комплексов): для простых аддендов NO_2^-, SO_3^{2-}, En, NH_3, (ONO^-, NCS^-, H_2O), Ox (ONO_2^-, OSO_3^{2-}), ($OCHO^-$, OH^-, carb, $OCOR^-$), ($OCOCO_2^{2-}$, OCO_2^{2-}), SSO_3^{2-}, F^-, N_3^-, Cl^-, $OCrO_3^{2-}$, Br^-, J^-, и для более сложных аддендов CN^-, $C_5H_5^-$, dg (dip, phen) (dien, pn, En) NH_3, gly, EDTA, acac, Ox, полимолибдат-ион $S_2COC_2H_5$ S_2CNH_2 carb; где acac — ацетилацетонат-ион, carb — карбонат-ион во внутрикомплексных соединениях, dg-одновалентный ион диметилглиоксима, dien — диэтилентриамин, dip — 2,2-дипиридил, EDTA — этилендиаминтетраацетат-ион (4-дентатный), En — этилендиамин, gly — глицинат-ион, Ox — внутрикомплексный оксалат-ион, phen — 1,10-фенантролин, pn — пропилендиамин, а в скобках указаны адденды, оказывающие одинаковое влияние. Часть I см. РЖХим, 1956, 60762. Е. Шусторович

14390. **Расщепление первой полосы комплексов типа $[Co^{III}(X)(EDTAH)]$. Симура, Цутида** (Splitting of th he first band of $[Co^{III}(x)(edtaH)]$-type complexes. Shimura Yoichi, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 5, 643—644 (англ.)

Изучены спектры поглощения в видимой и УФ-областях $[Co^{III}(EDTA)]Na \cdot 4H_2O$, $[Co^{III}(NO_2)(EDTAH)]Na \cdot H_2O$ и $[Co^{III}(Br)(EDTAH)]Na \cdot 3H_2O$, где $EDTAH = C_{10}H_{13}N_2O_8^{3-}$ и $EDTA = C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$. Первая полоса $[Co(NO_2)(EDTAH)]^-$ отчетливо расщеплена на 2 компоненты. 1-ая компонента ($60,4 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$) расположена в области более коротких волн, чем 1-я полоса $[Co(EDTA)]^-$. Это связано с тем, что NO_2^- находится выше, чем EDTA в спектрохим. ряду (см. предыдущ. реф.). 2-ая компонента ($51,4 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$) расположена при больших длинах волн, чем 1-я полоса $[Co(EDTA)]^-$. У $[Co(Br)(EDTAH)]^-$ расщепления не наблюдается. У NO_2^-- и Br^--комплексов отдельно наблюдаются специфич. полосы NO_2 и Br, что подтверждает предположение о том, что в этих комплексах анион EDTA является пятидентатным. В спектрах наблюдается также 3-я полоса, отвечающая координации анионов NO_2^- и Br^-, причем специфич. и 3-я полосы в $[Co(EDTAH)X]^-$ одинаково батохромно смещены по сравнению с этими полосами в $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, где $X = Br^-$ или NO_2^-. Е. Шусторович

14391. **Спектрохимические исследования микроскопических кристаллов. X. Спектры поглощения и конфигурация комплексов *бис*-этилендиаминных комплексов меди(2+). XI. Структура и поляризационные спектры поглощения некоторых металлических соединений с заметным взаимодействием между атомами металла через анионы. Ямада, Цутида** (Spectrochemical study of microscopic crystals. X. The absorption spectra a configuration of *bis* (ethylenediamine)-copper (II) complexes. XI. The structure and polarized absorption spectra of some metallic compounds with remarkable interaction between metal atoms through anions. Yamada Shoichiro, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 289—293; 421—425 (англ)

X. Получены поляризационные спектры поглощения в области 2400—7000 A для кристаллов $Cu(En)_2(ClO_4)_2$ (I), $[Cu(En)_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II), $[Cu(En)_2][Hg(SCN)_4]$ (III). Все в-ва имеют 2 полосы поглощения $\sim 50—60 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ (А-полоса) и $< 110 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ (В-полоса). Длинноволновая полоса отнесена к атому Cu, а коротковолновая к переходу электрона между Cu и молекулой аддендa. Для полосы А $\|$-поглощение гипсо- и гиперхромно по сравнению с $\perp$-поглощением, а для полосы В в I $\|$-поглощение батохромно по сравнению с $\perp$-поглощением, а в II и III наблюдается обратное соотношение. Полосы А и В смещаются батохромно при переходе от I к II и III. Это смещение и изменение поляризационных свойств полосы В авторы объясняют образованием октаэдрич. комплекса Cu с коорд. ч. 6 (4 связи в плоскости и две более слабые связи с OH_2 или NSC в перпендикулярном направлении к этой плоскости). Образование дополнительных связей влияет на $\perp$-поглощение сильнее, чем на $\|$-поглощение. Слабое изменение полосы А авторы объясняют тем, что она возникает в результате электронного перехода из сравнительно глубокой оболочки комплексного иона, т. е. с *d*-уровня атома Cu. Объяснение сильного влияния дополнительных групп X на полосу В авторы видят в том, что она возникает в результате электронного перехода, поляризованного в направлении X — C — X. Наличие групп X приводит к такому изменению электронной плотности вокруг Cu, что она увеличивается по направлению к X и поэтому облегчает электронный переход при поглощении света, поляризованного вдоль направления X — C — X. В спектре водн. р-ра II полоса А смещена батохромно по сравнению с кристаллами I и III. Это объясняется более сильным влиянием молекул воды, находящихся на меньших расстояниях. Небольшая величина батохромного сдвига указывает на незначительный ковалентный характер связей между атомом Cu и молекулами H_2O. Спектр поглощения иона $[Cu(En)_2]^{2+}$ в р-ре аммиака обнаруживает сильный батохромный сдвиг, что указывает на значительный ковалентный характер связей между атомом Cu и молекулами NH_3.

XI. Получены поляризационные спектры поглощения в области 2400—8000 A кристаллов $Pd(NH_3)_2Cl_3$ (IV), $Pt(En)Cl_3$ (V) и $(NH_4)_3AgAuCl_7$ (VI). Кристаллы эмпирич. ф-лы MA_2X_3 имеют строение $[MA_2X_2][MA_2X_4]$, где первый компонент с M(2+) имеет плоскую, а второй с M4+—октаэдрич. структуру. Это приводит к существованию бесконечных цепей вида..X—M(4+)—X...M2+..X——M(4+)—X..., что находит подтверждение в ярко выраженном дихроизме кристаллов. Изучение поляризационных спектров показало, что IV и V обладают значительным батохромным сдвигом по отношению к своим отдельно взятым компонентам (M(2+) и M(4+), причем для электрич. вектора, поляризованного вдоль указанной цепи, он гораздо больше ν(макс) $30—45 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ для IV и $50—65 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$ для V), чем для вектора, нормального к ней, что указывает на наличие сильного взаимодействия между атомами Pd(2+) и Pd(4+) через анионы. Полоса поглощения обусловлена, по мнению авторов, переносом заряда. Для $Cs_2AgAuCl_6$ (VII), построенного в виде чередующихся плоских $[AuCl_4]^-$ и линейных $[Cl—Ag—Cl]^-$ ионов, что может дать бесконечную цепь...Au(3+)(Cl_4)...Cl—Ag—Cl...Au(3+)-(Cl_4)..., под микроскопом наблюдался дихроизм того же характера, как в IV и V. Измерения по дихроизму кристаллов VI показали сильный батохромный сдвиг поглощения, поляризованного вдоль предполагаемой цепи, как в VII ($55 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$). Результаты для VI и VII интерпретируются так же, как для IV и V. Взаимодействие между атомами металла отличается от взаимодействия в 2-ядерных пероксокомплексах Co — магнетите или прусской синей, в которых все атомы металла равноценны и неразличимы (РЖХим, 1954, 28445), в то время как в IV—VII атомы металла явно не равноценны. Миграция электронов в последнем случае должна происходить гораздо легче. Отмечено, что $[Pd(NH_3)_2Cl_4]$ гораздо устойчивее в кристалле IV, чем в свободном виде. Аналогично, $[Cl—Ag—Cl]^-$ устойчивее в кристаллах VI и VII, чем в других соединениях одинар-

ного типа, включающих этот анион. Заметное повышение устойчивости связано с взаимодействием атомов металла через анионы. Авторы полагают, что и другие соединения Pd(3+)и Pt (3+) имеют рассмотренное выше строение (РЖХим, 1955, 54899). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 3478. Е. Шусторович

14392. Электронные спектры поглощения комплексных соединений в кристаллическом состоянии. Бабаева А. В., Рудый Р. И., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 5, 921—929

Методом отражения от кристаллич. порошков измерены спектры поглощения $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$; $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$; $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$; $K_3[Co(NO_2)_6]$; $(N_2H_4)_3[RhCl_6]\cdot H_2O$; $(NH_4)_2[PdCl_4]$; $K_2[Pd(NCS)_4]$; $K_2[PtCl_4]$; $K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$; $K_2[Pt(NCS)_4]$; $K_2[PtBr_6]$; $K_2[PtCl_6]$; $(NH_4)_2[IrCl_6]$. Данные сопоставлены со спектрами поглощения р-ров тех же в-в. Спектры р-ров и кристаллов аммиакатов с донорно-акцепторной связью идентичны и максимумы полос поглощения почти не смещаются; исключением является $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, в котором связь имеет ионно-дипольный характер и который неустойчив в р-ре. В спектрах аминоацидных соединений Co, Pt и Pd положение максимумов полос испытывает при растворении комплекса смещение, неодинаковое для разных полос одного и того же соединения. Для ацидокомплексов спектр поликристаллов смещен в длинноволновую область, но величина смещения зависит от природы аддендов; предположено, что это вызвано действием полей кристаллич. решеток. В спектрах кристаллов изомерных аминоацидных комплексов ($[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Co(En)_2Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[Pt(NO_2NH_3)_2Br_2]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $[Pt\{(CH_3)_2CNOH\}_2Cl_2]$, $[Pt\{(CH_3)_2\}CNOH)_2Br_2]$) границы поглощения со стороны длинных волн и максимумы поглощения *транс*-изомеров лежат при меньших частотах, чем для *цис*-изомеров, что объяснено большей прочностью связей в *транс*-комплексах. Обращение этого порядка при растворении объяснено эффектом *транс*-влияния в р-рах, разрыхляющим связь центральный атом — заместитель. И. Рысс

14393. Силовые постоянные, нормальные колебания и распределение потенциальной энергии для молекул типа XCH=O. Миядзава (X—CH=O 型分子の力の定數, 振動型, ポテンシアルエネルギー分布. 宮澤辰雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 366—370 (япон.)

Молекулы формамида, CH_3CHO, и муравьиной к-ты рассматривались как 3-центровые проблемы. При использовании потенциала Юри-Бредли рассчитаны силовые постоянные, нормальные колебания и распределение потенциальной энергии между различными внутренними координатами. Найдено, что частоты скелетных колебаний формамида и силовые постоянные зависят от агрегатного состояния. Эта зависимость может быть объяснена при предположении, что доля участия полярных резонансных структур изменяется при изменении агрегатного состояния.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6191. M. Kubo

14394. Силовые постоянные, нормальные колебания и распределение потенциальной энергии в ионах формиата и дейтероформиата. Миядзава (ギ酸イオンと重ギ酸イオンの力の定數, 振動型, ポテンシアルエネルギー分布.宮澤辰雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem Sec., 1956, **77**, № 2, 381—385 (япон.)

Нормальные колебания иона муравьиной к-ты рассчитаны, как 4-центровая проблема. С использованием потенциала Юри-Бредли из частот нормальных колебаний ионов формиата и дейтероформиата оценены наиболее вероятные значения силовых постоянных. Рассчитаны также значения нормальных колебаний и распределение потенциальной энергии для различных внутренних координат.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6191. M. Kubo

14395. Применение правила сумм колебаний к галогенпроизводным этилена. Бернстейн (Application of the vibrational sum rule to halogenated ethylenes. Bernstein H. J.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 910 (англ.)

Ранее выведенные правила сумм (Bernstein H. J., J. Chem. Phys., 1952, 20, 263; РЖХим, 1956, 161) применены для расчета сумм частот плоских и неплоских колебаний 25 галогензамещенных этиленов. Вычисленные значения отличаются от экспериментальных не более чем на ± 30 *см*$^{-1}$. Вычислены неизвестные значения частот двух колебаний в *транс*-дибромэтилене. Получено $\backsim 149$ *см*$^{-1}$ для плоского колебания и ~ 170 *см*$^{-1}$ для неплоского. Предсказаны такие суммы частот плоских и неплоских колебаний для ряда галогензамещ. этиленов, колебательные спектры которых не изучены. В. Алексанян

14396. Факторы, влияющие на характеристические частоты колебаний молекул. Внутримолекулярные эффекты. Лорд, Миллер (Factors influencing characteristic vibrational frequencies of molecules. Intramolecular effects. Lord R. C., Miller Foil A.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 3, 115—123 (англ.)

На основании сопоставления литературных данных рассмотрено влияние симметрии присоединенных групп, масс и электроотрицательностей этих групп или отдельных атомов, сопряжения связей, образования водородных связей и наличия напряженных углов на частоты колебаний молекул. М. Ковнер

14397. Исследования по спектроскопии. Часть VIII. Колебания N — H во вторичных аминах. Барр, Хасельдине (Studies in spectroscopy. Part VIII. The N — H vibration in secondary amines. Barr D. A., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4169—4172 (англ.)

Получены ИК-спектры диметиламина (I), диэтиламина(II), *бис*-2, 2, 2-трифторметиламина (III), *бис*-трифторметиламина (IV) и некоторых других с целью идентификации частот вал. и деф. кол. групп NH. Найдено, что в I и II частоты вал. кол. N — H находятся в области 2,99 μ, но мало интенсивны и проявляются лишь при значительном давлении паров. В III эта полоса находится при 2,92 μ и интенсивнее в 8 раз. В спектре III также наблюдается очень интенсивная полоса 6,67 μ, относящаяся к деф. кол. группы NH_2. В жидких диэтил- и *бис*-2, 2, 2-трифторэтиламинах частота вал. кол. NH смещается до 3,05—2,95 μ благодаря образованию водородных связей. Небольшое смещение этих частот в IV (до 2,89 μ) связывается с увеличением электроотрицательности алкильной группы. Этот эффект сопровождается и ростом интенсивности полос NH, как следствие увеличения положительного заряда на N. Так как интенсивность полосы 6,67 μ (деф. кол. NH) связывается с электроотрицательностью алкильных групп ее отсутствие в I и II объясняется маскирующим эффектом полос групп CH_3 и CH_2 при малой интенсивности полос NH. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 14439. Ю. Егоров

14398. Колебательный спектр и термодинамические функции формамида. Микава (ホルムアミドの振動スペクトルおよび熱力學的函數, 三川幸夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 804—807 (япон.)

Исследованы ИК-спектр и спектр комб. расс. формамида. Наблюденные частоты отнесены к нормальным колебаниям. На основании этих данных рассчи-

тапы значения свободной энергии, энтропии, уд. теплоемкости и энтальпии при различных т-рах. Из теплоты образования, оцененной таким образом, рассчитана энергия резонанса ($H_2NCHO \leftarrow\rightarrow H_2N = CHO$) = 16,3 *ккал*. Рассчитана также константа равновесия р-ций $NH_3 + CO = HCONH_2$ и $HCN + H_2O = HCONH_2$. Результаты для первой р-ции согласуются с опытом.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 8, 5407. M. Kubo

14399. Инфракрасный спектр и структура гексакарбонила хрома $Cr(CO)_6$. Шафлер, Стернберг, Фридел (Infrared spectrum and structure of chromium hexacarbonyl, $Cr(CO)_6$. Shufler S. Leonard, Sternberg Heinz W., Friedel R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2687—2688 (англ.)

Получен ИК-спектр поглощения газообразного $Cr(CO)_6$ в области 2—15 μ. Наличие одной полосы поглощения $C \equiv O$ 2000 $см^{-1}$ свидетельствует об октаэдрич. структуре молекул $Cr(CO)_6$ (симметрия O_h). Полоса поглощения у 1965 $см^{-1}$ отнесена к колебаниям молекул, содержащих C^{13}; ее интенсивность составляет $\sim$1—2% от интенсивности полосы поглощения 2000 $см^{-1}$, что соответствует относительной конц-ии изотопов. Полоса поглощения 668 $см^{-1}$ отнесена к деф. кол. CO или вал. кол. Cr — C. Отнесение полосы поглощения 1965 $см^{-1}$ ко второму обертону колебаний 668 $см^{-1}$, предложенное ранее (РЖХим, 1956, 57246), неправильно.

Е. Покровский

14400. Инфракрасные спектры поглощения некоторых алифатических оловосодержащих соединений. Мати-Ноэль, Лесбр, Сере-де-Рок (Spectres d'absorption infrarouge de quelques stannanes vrais aliphatiques. Mathis-Noël Raymonde, Lesbre Michel, Sérée de Roch Irénée), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 257—259 (франц.)

Получены ИК-спектры поглощения $(н\text{-}C_4H_9)_3SnH$, $(н\text{-}C_4H_9)_2SnH_2$, $(н\text{-}C_4H_9)_3SnCl$, $(н\text{-}C_4H_9)_2SnCl_2$, $(н\text{-}C_3H_7)_3SnH$, $(н\text{-}C_3H_7)_2SnH_2$, $(н\text{-}C_3H_7)_3SnCl$, $(н\text{-}C_3H_7)_2SnCl_2$. В области 700—4000 $см^{-1}$ полосы поглощения 1820 $см^{-1}$ в R_3SnH и 1835 $см^{-1}$ в R_2SnH_2, а также их обертон у 3600 $см^{-1}$ отнесены к вал. кол. Sn — H. Интенсивные полосы поглощения симм. деф. кол. групп CH_3 и CH_2 расположены у 1460 $см^{-1}$, антисимм. деф. кол. групп CH_3 — у 1375 $см^{-1}$ В области 700—1500 $см^{-1}$ спектры поглощения R_3SnH и R_2SnH_2 идентичны и сильно отличаются от спектров R_3SnCl. Приведены кривые поглощения. R_2SnH_2 и R_3SnH получены восстановлением R_2SnCl_2 и R_3SnCl с помощью $LiAlH_4$. Е. Покровский

14401. Инфракрасный анализ α-галогенциклопентанов. Братчер, Робертс, Барр, Пирсон (Infrared analysis of α-halocyclopentanones. Brutcher Frederick V., Jr., Roberts Theodore, Barr Samuel J., Pearson Nancy), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1507—1508 (англ.)

ИК-спектры поглощения применены для того, чтобы доказать неплоскую структуру α-галогенциклопентанов. Для α-хлор- и α-бромкамфор наблюдается смещение частоты C = O по сравнению с камфорой от 1744 $см^{-1}$ на 14 и на 18—19 $см^{-1}$, соответственно, что является промежуточным смещением для аксиального и экваториального атомов галогена в 6-членном кольце. В α-галогенциклопентанонах в р-ре смещение составляет 8 $см^{-1}$ для α-бром и 13 $см^{-1}$ для α-хлорциклопентанона, что связывается с выходом атома C_3 на 0,7 A из плоскости кольца вследствие ослабления взаимодействия между диполями.

Е. Покровский

14402. Исследование формы 1, 2-дихлор-4,5-дибромциклогексана (*А,А — Э,Э* ⇄ *Э,Э — А,А*) с помощью инфракрасных спектров. Лунде (Infrared conformational analysis of 1, 2-dichloro 4,5-dibromocyclohexane (*a,a — e,e* ⇄ *e,e — a,a*). Lunde K.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 690 (англ.)

С целью изучения конфигурации 1,2-дихлор-4,5-дибромциклогексана (I) исследованы его ИК-спектры в твердом и жидком (р-р в CS_2) состояниях. Спектры оказались практически идентичными. Так как, согласно данным рентгеноструктурного анализа (Hassel O., Wang Lund E., Acta chem., scand., 1952, 6, 238), в твердом состоянии атомы Br находятся в *Э,Э*-положении, а атомы Cl в *А,А*-положении, то этот результат означает, что и для свободных молекул I энергия указанного изомера значительно меньше, чем энергия другого изомера, в котором атомы Br находятся в *А,А*-, а атомы Cl в *Э,Э*-положении. Отмечается, что этот результат не согласуется с данными по *транс*-1, 2-дигалоидоциклогексанам, в которых оба изомера имеют примерно одинаковые энергии. О. Птицын

14403. Инфракрасные спектры и характеристические частоты основных сульфатов и гидроокисей алюминия. Табэ (鹽基性硫酸アルミニウムおよび水酸化アルミニウムの赤外吸收スペクトルとその特殊吸收田.部日出雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 10, 1304—1305 (япон.)

Р-ры основного сульфата Al получены: 1) медленным гидролизом сульфата основного иона Al (I) в невысокой степени конденсации, 2) конденсацией I при нагревании и осаждением р-ром сульфата, 3) осаждением р-ра I в низшей степени конденсации разб. р-ром сульфата. Продукт, полученный по методу (2), имеет характеристич. поглощение при 4,80, 8,85, 7,80 и 9,35 μ, а продукт, полученный по методу (3),— при 9,10 μ.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2295. K. Kitsuta

14404. Использование воды как растворителя при получении инфракрасных спектров. Стернгланц (Using water as an infrared solvent. Sternglanz Helene), Appl. Spectrocsopy, 1956, **10**, № 2, 77—82 (англ.)

Описываются возможности использования воды как р-рителя при получении ИК-спектров. Следующие в-ва, не растворимые в воде, могут применяться в качестве материалов для ИК-спектроскопии (в скобках длинноволновая граница применимости в μ): стекло и кристаллич. кварц (2,6); плавленый кварц (4); сапфир (6); CaF_2 (10): AsS_3 (12,5); BaF_2 (13); Ge (21) и Tl (Br, J) (35). При толщинах до 0,05 *мм* вода может быть использована как р-ритель в области 7—11 μ. Для исследования образцов у 3 и 6 μ можно пользоваться тяжелой водой, в которой соответствующие полосы поглощения смещены к 4 и 8,25 μ соответственно. Приводятся полученные спектры поглощения от 2 до 15 μ водн. р-ров лед. CH_3COOH, натриевых солей сульфоароматич. к-т, аскорбиновой к-ты, Na-соли лимонной к-ты и $NaHPO_4 \cdot 7H_2O$, а также спектры поглощения этих в-в, прессованных с KBr. В спектрах поглощения аскорбиновой к-ты, $NaHPO_4 \cdot 7H_2O$ в кристаллич. состоянии (с KBr) наблюдается ряд различий по сравнению с жидким состоянием(р-р в воде). Е. Покровский

14405. Спектр комбинационного рассеяния этана. Романко, Фелдман, Уэлш (The Raman spectrum of ethane. Romanko J., Feldman T., Welsh H. L.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 10, 588—599 (англ.)

На ранее описанной установке большой разрешающей силы (РЖХим, 1955, 54435, 1956, 32859) исследован спектр комб. расс. газообразного этана. Проанализирована тонкая вращательная структура полос колебаний ν_1, ν_3, ν_{10} и ν_{11}. Найдена лишь *Q*-ветвь полосы колебания ν_2 и не обнаружена полоса, соответствующая колебанию ν_{12}. Из анализа вращательной структуры полосы ν_{10} установлено, что молекула этана принадлежит

к группе симметрии D_{3d}. Получены следующие значения колебательных и вращательных постоянных (в $см^{-1}$): 2953,8 (ν_1, $B_1 = 0,6619$), 1388,4 (ν_2, $Q_{(макс.)}$), 994,8 (ν_3, $B_1 = 0,6551$), 2950.0 (ν_{10}, $\zeta = 0,256$), и 1468,7 (ν_{11}, $B_1 = 0,689$, $A_0 = 2,578$, $A_1 = 2,597$, $\zeta = -0,366$). Из полос $\nu_4 + \nu_{11}$ и ν_{11} вычислено значение частоты крутильного колебания ν_4 (278,4 $см^{-1}$), согласующееся с величиной, полученной из измерений теплоемкости (Kistiakowsky G. B. и др., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 289). Полученные данные использованы для интерпретации некоторых составных тонов в ИК-спектре этана. В. Алексанян

14406. Спектр комбинационного рассеяния Cl_3SCN. Фехер, Вебер (Das Ramanspektrum des «Rhodantrichlorids». Fehér F., Weber H., Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 7, 426 (нем.)

Получен спектр комб. расс. Cl_3SCN. В спектре отсутствует частота 2160 $см^{-1}$ характеристичная для связи C≡N в неионных соединениях, вместо нее появляются две сильные линии двойной связи C = N y 1587 и 1604 $см^{-1}$. Понижение характеристичной частоты C = N по сравнению с обычным значением на 60 $см^{-1}$ связано с сильным влиянием электроотрицательных атомов Cl. Е. Покровский

14407. Спектр комбинационного рассеяния кристаллического йодоформа. Гуапирон, Матьё (Spectre Raman de l'iodoforme cristallisé. Goypiron Michèle, Mathieu Jean-Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3056—3057 (франц.)

Получен спектр комб. расс. монокристалла CHJ_3. Дано следующее отнесение частот колебаний молекулы в $см^{-1}$ (симметрия C_3): тип A ν_1 2977, ν_2 426 и ν_3 151; тип E ν_4 1068, ν_5 574 и ν_6 108. Кроме того, найдена частота 31 $см^{-1}$. Для того, чтобы избежать фотохим. разложения кристалла, использовался фильтр, поглощавший в возбуждающем спектре частоты с $\lambda < 0,45\,\mu$. Е. Покровский

14408. Колебания молекул и термодинамические свойства органических соединений. Маслов П. Г., Успехи химии, 1956, **25**, № 9, 1069—1119

Обзор. Библ. 122 назв. М. Д.

14409. Инфракрасные спектры и молекулярные постоянные газообразных бромистого трития и хлористого трития. Джонс, Робинсон (Infrared spectra and molecular constants of gaseous tritium bromide and tritium chloride. Jones Llewellyn H., Robinson Eugene S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1246—1249 (англ.)

Измерено 19 линий ветвей R и P колебательно-вращательных спектров молекул TCl^{35}, TCl^{37} и $TBr^{79,81}$ в газообразном состоянии. Определены следующие молекулярные постоянные (в $см^{-1}$): B_e $TBr^{79,81}$ 2,8993, TCl^{35} 3,7458, TCl^{37} 3,7226; α_e TBr 0,0459, TCl^{35} 0,0611, TCl^{37} 0,0655; $D_e \cdot 10^{-5}$ TBr 4,5, TCl^{35} 7,7, TCl^{37} 6,75; $\beta_e \cdot TBr \cdot 10^{-6}$ 1,9, TCl^{35} 8,4, TCl^{37}—11,5; ν_0 TBr 1519,26, TCl^{35} 1739,10, TCl^{37} 1735,51; ω_e TBr 1550,06, TCl^{35} 1775,86, TCl^{37} 1772,11; r_e в Å TBr 1,414, TCl^{35} 1,273, TCl^{37} 1,274. Полученные частоты хорошо совпадают с вычисленными и описываются ур-нием $\nu^2 = \nu_0^2 + B / N_0 - N$ с $\nu_0^2 = 47\,900$, $B = 24,95630 \cdot 10^6$ и $N_0 = 23,003$ с точностью $\pm 0,25$ $см^{-1}$. Е. Покровский

14410. Колебательно-вращательные спектры поглощения и испускания нагретой окиси углерода. Васильевский К. П., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 4, 587—589. Исправление. № 8, 1040

Исследованы при высоком разрешении спектры поглощения и испускания CO при т-рах 300—1350° K в области второго обертона (2,35 μ). Из распределения интенсивностей линий в спектре испускания получено значение вращательной «т-ры» 1650° K для случая T = 1350° K. Это расхождение, по-видимому, объясняется самопоглощением в менее нагретых слоях газа у торцов кюветы, что подтверждается наблюдаемым распределением интенсивностей в спектрах поглощения CO при той же т-ре, приводящих к вращательной «т-ре» 1360° K. Колебательная «т-ра», определенная по спектрам, в тех же условиях составляет в среднем 1380° K. В. Дианов-Клоков

14411. Магнитная сверхтонкая структура BiH и BiD. Хультен, Нёйхаус (Magnetic hyperfine structure in bismuth hydride and deuteride. Hulthén E., Neuhaus H.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1415—1416 (англ.)

Исследована сверхтонкая структура низших вращательных состояний $J = 1, 2, 3$ в красной области спектра BiH и BiD, соответствующей переходу $A^1\Sigma - {}^1\Pi$. В переходе $A^1\Sigma - X^1\Sigma$ сверхтонкая структура не обнаружена, так что, видимо, она связана с состоянием $^1\Pi$. Расщепление линий быстро уменьшается с ростом J, что соответствует случаю a_β Гунда. Энергия магнитного взаимодействия равна: $W = hcA\,[F\,(F+1) - J\,(J+1) - I\,(I+1)]\,[J\,(J+1)]^{-1}$, где $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}_{Bi}$; $I_{Bi} = {}^9/_2$. Для BiH и BiD выполняется указанное выражение с $A = 0,0540$ $см^{-1}$. Для $J > I$ структура линий не разрешена, но их ширина уменьшается с ростом J. Т. Бирштейн

14412. Вращательно-колебательные спектры паров дейтерированной воды. Бенедикт, Гейлар, Плайлер (Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. Benedict W. S., Gailar N., Plyler Earle K.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1139—1165 (англ.)

Исследован спектр тяжелой воды в диапазоне 2400—8000 $см^{-1}$ при разрешении 0,2—0,3 $см^{-1}$. Измерены частоты и интенсивности ~2000 линий 10 полос D_2O и ~2500 линий 9 полос HDO. Приводятся спектрограммы и таблицы частот и подробно описывается использованная методика колебательно-вращательного анализа. Рассчитана энергия уровней с J от 0 до 16 в основном и возбужденных колебательных состояниях: $v_1v_2v_3$; 100, 001, 011, 021; 200; 101; 111; 201 для D_2O и 100, 020, 001; 110; 030; 011; 200; 101; 021 для HDO. Определены моменты инерции молекул в основном колебательном состоянии (в 10^{-40} $гсм^2$) 5,7746; 3,8482; 1,8189; $\Delta = 0,1075$ для D_2O и 4,3605; 3,0743; 1,1969; $\Delta = 0,0892$ для HDO. Приведены таблицы постоянных центробежного возмущения, вращательных постоянных в возбужденных колебательных состояниях, постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и колебательных постоянных. Вычислены моменты инерции I_e в состоянии равновесия с учетом поправки на движение электронов. Размеры молекул, отвечающие значениям I_e, совпадают для D_2O, HDO, а также H_2O и равны $r_e = (0,9572 \pm 0,0003) \cdot 10^{-8}$ $см$; $2\,\alpha_e = 104,52_2 \pm 0,05°$. Т. Бирштейн

14413. Инфракрасный спектр ацетилена-D_1. Аллен, Тидуэлл, Плайлер (The infrared spectrum of acetylene-D_1. Allen Harry C., Jr, Tidwell Eugene D., Plyler Earle K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3034—3040 (англ.)

Измерен колебательно-вращательный спектр C_2HD в диапазоне 1800—9200 $см^{-1}$. Наблюдалось 28 полос, для которых возможен вращательный анализ. Проведен вращательный анализ 14 полос и по средним значениям комбинационных разностей найдены вращательные постоянные $B_0 = 0,99169 \pm 0,00015$ $см^{-1}$; $D_0 = (1,08 \pm 0,26) \times 10^{-6}$ $см^{-1}$. Определены (в $см^{-1}$) $\alpha_1 = 0,00480$, $\alpha_2 = 0,00422$; $\alpha_3 = 0,00670$. Колебательный анализ пока-

зал, что при представлении колебательной энергии в виде функции колебательных квантовых чисел нельзя ограничиться квадратичным членом, а необходим учет по крайней мере кубичного члена: $E_v - E_0 = \Sigma_i \omega_i V_i - \Sigma_{i,k \geqslant i} X_{ik} V_i V_k - \Sigma_{ijk} Y_{ijk} V_i V_j V_k$. Найдено (в *см*$^{-1}$) $\omega_1^0 = 3386{,}92$; $\omega_3^0 = 2606{,}45$; $X_{11} = 51{,}77$; $X_{33} = 23{,}16$; $Y_{111} = -0{,}43$; $Y_{333} = -0{,}35$; $X_{23} + Y_{223} = 20{,}71$; $X_{13} + Y_{133} = 4{,}35$; $Y_{233} = 0{,}80$; $Y_{113} = 1{,}56$. Из сопоставления значений B_0 для C_2HD, C_2H_2 и C_2D_2 найдено r_{CH} 1,055 A; $r_{C \equiv C}$ 1,210 A. Т. Бирштейн

14414. **K-структура чисто вращательной полосы аммиака $J = 15 \rightarrow 16$. Адни** (Structure K de la raie de rotation pure $J = 15 \rightarrow 16$ de l'ammoniac. Hadni Armand), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25 ,2927—2992 (франц.)

Использовав кювету длиной 60 *см*, наполненную аммиаком при атмосферном давлении, автор разрешил K-структуру вращательного перехода $J = 15 \rightarrow J = 16$ в области 305—317 *см*$^{-1}$. Всего наблюдалось 9 полос поглощения для пар $K = 15$, 12, 9, 6 и одной для $K = 0$. Найдено (*см*$^{-1}$): $B = 19{,}88$; $4 D_J = 0{,}00324$; $-2 D_{JK} = 0{,}00310$ и $a = 0{,}66$. Е. Покровский

14415. **Микроволновый спектр 1, 1, 1-трихлорэтана. Цейль** (Das Mikrowellenspektrum des 1, 1, 1-Trichloräthans. Zeil Werner), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 8, 677—678 (нем.)

С помощью спектрографа со штарковской модуляцией исследовался микроволновый спектр $C_2H_3Cl_3$ в диапазоне 23,5—25,2 *кМгц*. Обнаружена слабая линия (коэфф. поглощения $\leqslant 1-2 \cdot 10^{-7}$ *см*$^{-1}$) при 23 735 *Мгц*, соответствующая переходу $J = 4 \rightarrow 5$. Найден момент инерции $I_B = 353{,}44 \cdot 10^{-40}$ г *см*^{2}. Линия имеет большую ширину даже при 10^{-3} *мм* рт. ст. вследствие неразрешенной квадрупольной сверхтонкой структуры. Т. Бирштейн

14416. **Спектры ядерного магнитного резонанса пиридина и некоторых дейтерированных и метилированных пиридинов. Бернстейн, Шнейдер** (Nuclear magnetic resonance spectra of pyridine and some deuterated and methylated pyridines. Bernstein H. J., Schneider W. G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 469—470 (англ.)

На частоте 40 *Мгц* авторы исследовали магнитный резонанс протонов в C_5H_5N, *о*- и *м*-DC_5H_4N, *м*-$D_2C_5H_3N$, *о*-, *м*- и *п*-$CH_3C_5H_4N$, *о*- и *о*, *м*-$(CH_3)_2C_5H_3N$. Удалось разрешить компоненты спин-спиновых мультиплетов от всех кольцевых протонов. Идентификация отдельных линий производилась путем сравнения спектров незамещ. и дейтерированных пиридинов (поскольку резонансные частоты H^1 и D^2 далеки друг от друга). Анализ спектров показывает, что каждый *о*-протон взаимодействует только с соседним *м*-протоном, каждый *м*-протон с соседними *о*- и *п*-протонами, а *п*-протон — с двумя *м*-протонами. Константы спин-спинового взаимодействия *о* — *м* и *м* — *п* примерно одинаковы (6+2 *гц*). Линии *о*- и *м*-протонов накладываются друг на друга. Отсюда следует, что в магнитном отношении *о*- и *м*-протоны более близки, чем *о*- и *п*-. Это противоречит модели кольца с π-связями. Метилирование увеличивает электронную плотность в кольце, так как при этом спектр кольцевых протонов смещается к низким частотам. Л. Шекун

14417. **Спектр ядерного магнитного резонанса кислоты Фейста. Кенд** (The nuclear magnetic resonance spectrum of feist's acid. Kende Andrew S.), Chemistry and Industry, 1956, № 20, 437, № 24, 544 (англ.)

Для к-ты Фейста (КФ) предложены две структурные ф-лы $CH_3 - \overset{|}{C} = C\,(COOH)\overset{|}{C}HCOOH$ (I); $CH_2 = \overset{|}{C}-CH(COOH)\overset{|}{C}HCOOH$ (II). Производя перекристаллизацию КФ из р-ра в теплой D_2O, автор получил дейтерированную КФ, в которой были замещены оба атома Н групп ОН. Исследовался магнитный резонанс протонов в 25%-ном р-ре дейтерированной КФ в D_2O. Спектр состоит из двух линий одинаковой площади, что соответствует структуре II (структура I дала бы две линии с отношением площадей 1 : 3). Л. Шекун

14418. **Подтверждение структуры туевой кислоты с помощью ядерного магнитного резонанса. Грипенберг** (Confirmation of the structure of thujic acid by nuclear magnetic resonance. Gripenberg Jarl), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 487 (англ.)

Туевой к-те (ТК) можно приписать две ф-лы (I и II)

```
C(COOH) – CH = CH
‖                  \
‖                   C(CH3)2   I
‖                  /
CH ——— CH = CH

C(COOH) = CH – CH
|               |  \
|               |   C(CH3)2   II
|               |  /
CH === CH —— CH
```

Измерен спектр магнитного резонанса протонов метилового эфира ТК в магнитном поле 7050 *гс*. Спектр состоит из сложной группы линий A и двух одиночных линий B и C. Площадь кривой под A близка к площади под C, но гораздо больше площади под B. Линию B автор приписывает эфирной CH_3-группе (3 протона), линию C — двум метильным группам ТК (6 протонов), а группу A — пяти эквивалентным протонам кольца I. Если бы ТК обладала структурой II, то в спектре появилась бы отдельная линия от протонов, связанных с мостиковыми атомами углерода, а соотношение площадей было бы иным. Таким образом, автор считает установленным, что ТК имеет структуру I. Л. Шекун

14419. **Природа связи кремния с кислородом. Олред, Рохов, Стоун** (The nature of the silicon-oxygen bond. Allred Louis Rochow E. G., Stone F. C. A.), J. Inorgan. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 5-6, 416 (англ.)

Исследованы спектры ядерного магнитного резонанса в триметилсиланоле (I). Найдено, что протон в (I) экранирован в такой же степени, как в пропиловом спирте, и в меньшей степени, чем в триметилкарбиноле. Поскольку атом кремния электроположительнее атома углерода, предполагалось, что протон в (I) будет экранирован меньше, чем в триметилкарбиноле. Объяснение найденного факта авторы усматривают в том, что в связи Si — O участвуют вакантные d-орбиты атома кремния (связь $d\pi - p\pi$). Этот эффект способствует увеличению экранированности протона в (I). В. Алексанян

14420. **Мультиплетная структура спектра ядерного магнитного резонанса $CF_3CCl = CFCl$, обусловленная ядрами F^{19}. Мак-Коннелл, Рейлли** (F^{19} multiplets in the NMR spectrum of $CF_3CCl{=}CFCl$. McConnell H. M., Reilly C. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 184 (англ.)

На частоте 40 *Мгц* наблюдены 8 линий ядерного резонанса на ядрах F^{19} в $CF_3CCl{=}CFCl$, которые возникают благодаря сильным спин-спиновым взаимодействиям внутри молекулы (РЖХим, 1956, 6162). Из измерений найдена константа спин-спинового взаимодействия ядер фтора, принадлежащих группам CF_3 и CFCl: 22,6 *гц*. За счет этой связи линия эквивалентных ядер F^{19}, принадлежащих группе CF_3, расщепляется на две компоненты, а линия группы CFCl — на 6 компонент. Эти две группы линий разделены интервалом в 188 *гц* за счет хим. смещения. Однако между линиями группы CF_3 наблюден пик, положение которого не удалось объяснить наличием спин-спиновых

*

взаимодействий внутри молекулы. Возможное присутствие примесей также не объясняет возникновения этого пика. Такой же пик наблюден в спектре $CF_3CCl = CF_2$. Высказано предположение, что эти пики связаны с заторможенным вращением группы CF_3.
К. Валиев

14421. Спиновая плотность в отрицательном ионе нафталина. Татл, Уорд, Уэйсман (Spin density in naphthalene negative ion. Tuttle T. R., Jr, Ward R. L., Weissman S. I.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 189 (англ.)

Возникающую за счет сверхтонкой связи магнитного момента неспаренного электрона и моментов протонов структуру спектра электронного резонанса из 17 линий в отрицательном ионе нафталина удается объяснить путем введения двух различных констант связи. Если отношение констант равно 3, то должны наблюдаться 17 эквидистантных линий. Расстояния между наблюденными линиями несколько различны. Поэтому найденные из опыта константы равны 5,01 и 1,79 *э*; их отношение равно 2,8. Каждая из этих констант характеризует связь или 4-х α-протонов, или 4-х β-протонов. Чтобы определить однозначно константы связи α- и β-протонов, один протон в α- (или β)-положении заменялся дейтерием. Из наблюдаемого после этого спектра найдено, что константа в 5,01 *э* принадлежит α-протонам. Принимая спиновую плотность на протоне в атоме водорода в нормальном состоянии за единицу, найдены плотности спина: на α-протоне 0,010, на β-протоне 0,0035.
К. Валиев

14422. Сверхтонкое расщепление в отрицательном ионе нафталина, обязанное спину ядра C^{13}. Татл, Уэйсман (C^{13} hyperfine splitting in naphthalene negative ion. Tuttle T. R., Weissman S. I.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 189—190 (англ.)

Из наблюдений сверхтонкой структуры спектра парамагнитного резонанса отрицательного иона нафталина, обусловленной протонами, следует, что состояние неспаренного магнитного электрона не является чистым π-состоянием, а содержит примесь σ-состояния. В примеси содержатся 1*s*-функции атомов водорода и 2*s*-функции атомов С. Вследствие наличия последних должна существовать сверхтонкая структура, обусловленная спинами ядер С. Образец содержал 53% изотопа C^{13} (со спином ядра $^1/_2$) в α-положении; вследствие этого линии сверхтонкой структуры, обусловленные протонами, расщепляются в дублеты. Всего наблюдается 21 линия; интервал между центрами крайних линий равен 34,3 *э*. Эти линии наблюдаются одновременно с 17 линиями от ионов, не содержащих ядер C^{13}. Из расщепления в 7,1 *э*, обусловленного спином ядра C^{13}, найдена плотность вероятности магнитного электрона на всех ядрах С : 0,056. Установлено равенство: $c_1 c_2 / h_1 h_2 = 1{,}31$, где c_1, c_2 и h_1, h_2 — коэффициенты, характеризующие относительный вес в двух молекулярных σ-орбитах 2*s*-функций атома С и 1*s*-функций атома Н соответственно.
К. Валиев

14423. Сверхтонкая структура и электронная плотность в ароматических свободных радикалах. Бур (Hyperfine structure and electron densities in aromatic free radicals. Boer E. de), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 190 (англ.)

Константа сверхтонкого взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона и ядерного момента пропорциональна плотности вероятности электрона на ядре. Методом МО вычислена плотность вероятности электрона в одновалентных анионах нафталина, антрацена, дифенила. В этих в-вах должны наблюдаться 17, 21 и 9 линий соответственно. При измерениях, проведенных в 1,2-диметоксиэтане с К в качестве восстановителя, обнаружено ожидаемое число линий. Интервал между центрами крайних линий в нафталине равен 27,2±0,3 *э*, в антрацене 26,4±0,2 *э*, в дифениле 21,0±0,2 *э*.
К. Валиев

14424. Электронный спиновый резонанс иона 1,4-нафтосемихинона. Уэрц, Виво (Electron spin resonance of 1,4-naphthosemiquinone ion. Wertz John E., Vivo Juana L.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 479 (англ.)

Наблюдался парамагнитный резонанс неспаренного электрона (НЭ) свободного радикала — иона 1,4-нафтосемихинона (I) в щел. спирт. р-ре. Спектр представляет собой триплет (расщепление 3 *гс*), возникающий от взаимодействия НЭ с протонами в положениях 2 и 3. Каждая из линий триплета расщеплена на 5 компонент (расщепление 0,3 *гс*), обязанных взаимодействию НЭ с протонами в положениях 5, 6, 7 и 8. Все линии спектра хорошо разрешены. Однозначная интерпретация спектра делает систему I очень удобным объектом для оценки плотности волновой функции НЭ у протонов обоих колец. Спектры 2,3-диметилсеминафтохинона и 2-метил-1,4-нафтосемихинона состоят из большого кол-ва линий.
Л. Шекун

14425. Парамагнитные резонансные спектры монокристаллов производных гемоглобина. Джордж, Беннетт, Инграм (Paramagnetic resonance spectra from single crystals of hemoglobin derivatives. George Philip, Bennett J. E. Ingram D. J. E.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 627—628 (англ.)

При т-ре 20° К и на длине волны 0,8 и 1,25 *см* изучена анизотропия *g*-фактора трех кристаллич. модификаций (А, В, F) монокристалла миоглобина, полученного из мышцы кита. Обнаружена большая анизотропия *g*-фактора. Так, в кристалле В $g_{\parallel} = 2{,}00 \pm 0{,}01$, $g_{\perp} = 6{,}00 \pm 0{,}05$. Из этих данных найдено, что нормаль к плоскости гема, проходящая через ион железа, составляет угол в 17° с осью *b* кристалла. Из наблюдаемой анизотропии *g*-фактора также следует, что кристаллич. расщепление основного состояния $S = {}^5/_2$ иона Fe^{3+} заметно превышает 2 $см^{-1}$, т. е. значительно больше, чем в солях Fe^{3+} с ионной связью.
К. Валиев

14426. Некоторые проблемы парамагнитного резонанса. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. (Some problems of paramagnetic resonance. Altshuler S. A., Kozyrev B. M.), Nuovo cimento, 1956, 3, Suppl. № 4, 614—628 (англ.)

Краткий обзор результатов, полученных в СССР по парамагнитному резонансу, начиная с открытия этого явления и до 1955 г. Библ. 52 назв.
Л. Шекун

14427. Насыщение и релаксация в ядерном магнитном и квадрупольном резонансе. Времена и виды релаксации в парамагнитной релаксации. Люрса (Saturation et relaxation en résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire). Temps et modes de relaxation en relaxation paramagnétique. Lurçat François), Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial, 166—169; Colloq. A. M. P. E. R. E., mars. 1956, Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 63—66 (франц.)

Обсуждается вопрос о влиянии начальных условий, накладываемых на систему, а также выбора релактирующей величины на относительную роль различных времен релаксации системы. Спектр времен релаксаций определяется свойствами самой системы. Движение к равновесию системы, свободной от внешних воздействий, определяется суммой экспонент $\exp(-t/\tau_i)$. В опытах с насыщением резонанса система не свободна от внешних воздействий. На примере квадрупольной релаксации ядерного спина $^3/_2$ показано, что процесс насыщения определяется средним временем релаксации $1/T_1 = \Sigma P_i / \tau_i$, где P_i — относительный вес процесса с временем τ_i. Процесс релаксации в параллельных полях зависит от среднего времени, определяемого че-

рез τ_i иным образом (Benzie R. J., Cooke A. H., Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 213). По-видимому, это обстоятельство объясняет различие между временами релаксации, измеренными методом насыщения и методом релаксации в параллельных полях. К. Валиев

14428. **Диамагнетизм кремнийорганических соединений. Матхур, Канекар** (Diamagnetism of organo-silicon compounds. Mathur R. M., Kanekar C. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 29, 767—768 (англ.)

Методом Гуи измерены молярные магнитные восприимчивости ($-\chi_M \cdot 10^{-6}$) диметилдиэтоксисилана 104,60; дифенилсиландиола 131,60; триметилхлорсилана 77,36; диметилдихлорсилана 82,45; метилтрихлорсилана 87,45; этилтрихлорсилана 98,84; *н*-пропилтрихлорсилана 110,20; додецилтрихлорсилана 209,20; гексадецилтрихлорсилана 252,40; октадецилтрихлорсилана 273,70; гексаметилдисилоксана 118,90; гексаметилциклотрисилоксана 140,70. Вычисленная на основании закона Паскаля атомная восприимчивость кремния (χ_{Si}) имеет различные значения в разных соединениях. В хлорсиланах χ_{Si} убывает с возрастанием числа атомов хлора. С увеличением числа углеродных атомов в алкильных группах χ_{Si} также убывает вследствие возможного закручивания углеводородной цепи или укорочения связи С — С. χ_{Si} для алифатич. силоксанов мало отличается от χ_{Si} для циклич.; следовательно, циклизация не искажает сильно электронное облако. М. Луферова

14429. **Магнитные моменты солей Rh (3+). Гейвис, Сиэнко** (Magnetic moments of rhodium (III) salts. Gavis Jerome, Sienko M. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4983—4984 (англ.)

Методом Гуи измерена магнитная восприимчивость $RhCl_3$ (I), $Rh_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (II) и $Rh_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 14 \cdot H_2O$ (III). Соединения диамагнитны; молярная восприимчивость ($\times 10^6$) равна: I—7,5±2,1; II—104±5 и III—149±21. Низкий магнитный момент Rh в этих соединениях не может быть объяснен взаимодействием между соседними атомами Rh, так как нет возрастания момента при переходе к магнитно разбавленным сильно гидратированным сульфатам, а связан с образованием октаэдрич. d^2sp^3 комплексов. Из предварительных данных кондуктометрич. и спектроскопич. исследований водн. р-ров II и III следует, что II представляет сульфато, а III — гексааквокомплекс Rh. «Остаточный парамагнетизм», вычисленный путем введения диамагнитных поправок, составляет для I + 85·10⁻⁶; II + + 66·10⁻⁶; III + 95·10⁻⁶ и объясняется наличием низко лежащих возбужденных состояний резонанса.

В. Белова

14430. **Диэлектрическая проницаемость и строение молекул. Диэлектрическая проницаемость и дипольный момент сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот. Джаткар, Пхансалкар** (Dielectric constant and molecular structure. Dielectric constant and dipole moment of the esters of mono- and dicarboxylic acids. Jatkar S. K. K., Phansalkar V. K.), J. Univ. Poona Sci. and Technol., 1953, № 4, 46—54 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемость ε, плотность d и показатель преломления n ряда сложных эфиров моно- и дикарбоновых к-т при различных т-рах в жидкой фазе. Значения дипольных моментов μ вычислялись из этих данных с помощью ур-ния Джаткара $(\varepsilon - n^2)\, M / d = 4\pi N\mu^2 / kT$ (1) и ур-ния Онзагера. С помощью (1) в некоторых случаях вычислены вновь также значения μ в р-рах на основе литературных данных. Результаты для жидкой фазы (в D, первая цифра — по ур-нию (1), вторая — по ур-нию Онзагера): метилацетат 1,45; 1,72; этилацетат 1,50; 1,77; фенилацетат 1,48; 1,63; амилвалеринат 1,50; 1,81; метилбензоат 1,72; 1,82; этилбензоат 1,68; 1,86; этилхлороформат 2,10; 2,39; метилсалицилат 2,23; 2,34; этилсалицилат 2,24; 2,41; диэтилоксалат 2,25; 2,57; диэтилмалонат 2,23; 2,58; диэтилсукцинат 2,08; 2,38; диэтилглутарат 2,17; 2,46; диэтиладипат 2,29; 2,58; диэтилазалат 2,06; 2,36; диэтилсебацат 2,08; 2,41. Моменты, вычисленные по ур-нию (1), не зависят от т-ры, конц-ии и р-рителя в противоположность μ, вычисленным по ур-нию Дебая — Клаузиуса — Мосотти. Значения μ для сложных эфиров монокарбоксильных к-т объяснены с помощью резонансных структур этих соединений. Для сложных эфиров дикарбоновых к-т значения μ объяснены, исходя из предположения о свободном вращении двух половин молекулы вокруг связи С — С. О. Птицын

14431. **Исследование оптической активности гумулона. Антёнис, Верзеле** (Observations on the optical rotation of humulon. Anteunis M., Verzele M.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 5-6, 620—626 (англ.; рез. франц.)

Измерено уд. вращение (α) гумулона (I) для D-линий при комнатной т-ре: в метаноле — 211°, в изооктане — 245°, в бензоле — 226°, в пиридине — 91° и в пиперидине + 53° и в метаноле при добавлении к-ты и щелочи. В зависимости от конц-ии NaOH α изменялось от — 211° до + 32° (ион гумулона). При добавлении HCl α увеличивалось от — 215° до — 225° при конц-ии HCl 0,1 н., а затем снова уменьшалось при дальнейшем увеличении конц-ии HCl. Из изменения α найдена K (дисс): $p_{II}K = 5{,}40$. Изучено влияние конц-ии уксуснокислого свинца (II) на вращение р-ра I в смеси бензол-метанол (1 : 1). При увеличении конц-ии II вращение I изменяет знак, достигая максим. величины + 420° при добавлении II в кол-ве, достаточном для образования двуосновной соли I, а затем снова падает. Получены УФ-спектры I в присутствии пиридина, пиперидина и II. Пиридин не оказывает влияния на спектр, а пиперидин преобразует I в его соль. Спектр I в смеси бензол-метанол в присутствии II похож на спектр I в спирте. И. Болотина

14432. **Магнитная вращающая способность некоторых производных кремния. Фойгт** (Pouvoir rotatoire magnétique de quelques dérivés du silicium. Voigt Daniel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2929—2931 (франц.)

Измерены магнитооптич. константы Верде (первая цифра) и молекулярное вращение плоскости поляризации в магнитном поле $\rho_M \cdot 10^{2\prime}$ следующих производных моносилана при градиенте магнитного потенциала 50 000 *гс см* и т-ре 20°: $SiH(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 0.01430; 228.9; $Si(CH_3)_2(OC_2H_5)_2$ 0,01415; 249.5; $Si(CH_3)(OC_2H_5)_3$ 0.01310; 261 2; $Si(OC_2H_5)_4$ 0,01220; 272.1; $Si(CH_3)_3Cl$ 0.01831; 230,1; $SiH(C_2H_5)_2Cl$ 0.01761; 254.7; $Si(CH_3)_2Cl_2$ 0,01938; 232,7; $Si(C_2H_5)_2Cl_2$ 0.01867; 278.6; $SiH(C_2H_5)Cl_2$ 0.01956; 231,7; $SiHCl_3$ 0.02087; 210,6; $Si(CH_3)Cl_3$ 0,01987; 235.0; $Si(C_2H_5)Cl_3$ 0.01962; 258.4; $Si(C_3H_7)Cl_3$ 0.01930; 286.0; $Si(C_{12}H_{25})Cl_3$ 0.01739; 513,6; $Si(C_{16}H_{33})Cl_3$ 0,01701, 614,2; $SiCl_4$ 0,02062; 234.6. Установлено, что для хлорсиланов можно с достаточной точностью рассчитать молекулярные константы, применяя те же инкременты для С и Н, как и в случае соединений углерода. При этом инкременты для Si и Cl составляют соответственно 105 и $32.3 \cdot 10^{-2}$. М. Луферова

14433. **Строение молекул моно-, ди- и триметилсиланов. Бонд, Брокуей** (The molecular structures of mono-, di.-and trimethylsilane. Bond A. C., Brockway L. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 12, 3312—3316 (англ.)

Секторным методом диффракции электронов иссле-

довано строение молекул моно- (I), ди-(II) и триметилсиланов (III). На кривой радиального распределения обнаружены следующие пики (в А): I 1,09 C—H, 1,48 Si — H, 1,87 Si — C, 2,45 Si — H_c, 2,70 C — H_{Si}, 3,08 C — C; II 1,09, 1,48, 1,86, 2,45, 2,72, 3,08 и III 1,09, 1,48, 1,86, 2,45, 2,70. При расчете теоретич. кривых интенсивности предполагалось, что SiX_3 в I и III и группа CH_3 обладают симметрией C_{3V}, а SiX_2 в II симметрией C_{2V} и что валентный угол HSiH в II является тетраэдрическим. Варьировались параметры $1,43 \leqslant$ Si—H $\leqslant 1,52$, $1,04 \leqslant$ C — H $\leqslant 1,14$, принято Si — C 1,86A. На основании сравнения теоретич. и эксперим. кривых интенсивности окончательно принято (первая цифра для III, вторая — для II, третья — для I): Si — C $1,873 \pm 0,006$, $1,860 \pm 0,004$, $1,857 \pm 0,007$, C— H все $1,09 \pm 0,02$, Si H все $1,48 \pm 0,02$, $<$ C — Si — C $110 \pm 2°$, $110 \pm 3°$, —, $<$ Si — C — H $109 \pm 2°$, $109,5 \pm 2°$, $109,5 \pm 2°$, $<$ C — Si — H —, —, $107 \pm 2°$. Отмечено удлинение связи SiC с увеличением числа метильных групп (в $(CH_3)_4Si$ 1,888 A). М. Полтева

14434. Разности энергий поворотных изомеров некоторых галогенопроизводных угеводородов. Пентин Ю. А., Татевский В. М., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 2, 290—293

С целью изучения поворотной изомерии в галоидных алкилах и 1, 2-дигалогенпроизводных углеводородах исследованы ИК-спектры и спектры комб. расс. хлористого пропила (I), бромистого пропила (II), *н*-бромистого бутила (III), бромистого изоалила (IV), 1, 2-дихлорэтана (V), 1, 2-дибромэтана (VI), 1, 2-дибромпропана (VII). ИК-спектры (в области 400—1500 *см*$^{-1}$) исследовались в твердой, жидкой и газообразной фазах, а спектры комб. расс. в жидкой фазе при различных т-рах. Отнесение частот к *транс*- или повернутым поворотным изомерам проверялось исследованием влияния кристаллизации на спектры (при кристаллизации линии, отвечающие повернутому изомеру, должны исчезать). Разности энергий ΔU между повернутыми и *транс*-изомерами, определенные по температурному ходу интенсивностей спектральных линий, равны (в *кал/моль*, первая цифра относится к газообразному, вторая — к жидкому состоянию): I -50 ± 70; -300 ± 150; II -280 ± 100, -440 ± 100; III $-50 + 150$, -100 ± 100; IV -490 ± 80; $+20 \pm 100$; V 1240 ± 50, 0 ± 60; VI $1780 \pm \pm 50$, 770 ± 60. В VII имеются 3 различных поворотных изомера, в которых атом Br группы CH_2Br находится в *транс*-положении по отношению соответственно к атому H (1), группе CH_3 (1a) и атому Br (2) группы $C(CH_3)HBr$; $U_{1a} - U_2 = \sim 2000$ (?), 1020 ± 250, $U_1 - U_2 = 1330 \pm 120$, 330 ± 200; $U_1 - U_{1a} = -300 - 500$ (?), -670 ± 100 (авторы предполагают, что $U_2 < U_1 < U_{1a}$). Значения ΔU определены, как средние значения из измерений, проведенных для различных пар полос и в различных интервалах т-р; в жидкой фазе усреднялись также результаты ИК-спектров и спектров комб. расс. Из данных по I—IV видно, что, хотя они кристаллизуются в виде *транс*-изомера, но в жидком и газообразном состоянии у них (в отличие от V—VI) более устойчив повернутый изомер. Авторы объясняют это тем, что в I—IV диполи притягиваются к группам CH_2—CH_3, а в V—VI диполи отталкиваются один от другого. В I—IV ΔU в газе и жидкости мало отличаются друг от друга, а в V—VI ΔU в жидкости гораздо меньше, чем в газе Это объясняется тем, что в V—VI дипольные моменты *транс*- и повернутого изомеров резко различны, а в I—IV — близки друг к другу. В III и IV возможно несколько различных поворотных изомеров, однако в спектре наблюдаются только 2 характеристич. частоты C—Hal. Это объясняется тем, что указанная частота не зависит от расположения удаленных от галогена атомов C, так что изомеры распадаются на 2 группы, в каждой из которых частота C — Hal практически одинакова. Показано, что определяемое из опыта значение ΔU представляет собой среднее арифметич. значение разностей энергии изомеров, принадлежащих к двум этим группам. Получено также ур-ние, связывающее наблюдаемое отношение интенсивностей с разностями энергий всех изомеров обеих групп, которые таким образом в принципе могут быть определены, если измерить отношение интенсивностей в достаточно широком интервале т-р.

О. Птицын

14435. О динамическом равновесии поворотных изомеров в твердом состоянии. Кодзима, Сакасита (On the dynamic equilibrium of inverted isomers in the solid state. Kozima Kunio, Sakashita Kiyoshi), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 177—178 (англ.)

С целью изучения поворотной изомерии в кристаллич. 1, 2-дихлор-4,5-дибромциклогексане (I) исследованы ИК-спектры кристаллич. I при 11 различных т-рах от 98 до 435° K. С повышением т-ры (а также при растворении I) интенсивность линий 557, 603, 653, 734, 772, 840 и 844 *см*$^{-1}$ увеличивается, а линий 495, 622, 633, 689, 710, 825, 832, 888 и 923 *см*$^{-1}$ уменьшается. Следовательно, в I даже в кристаллич. состоянии существует динамич. равновесие между поворотными изомерами. Так как полосы 742 и 734 *см*$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям C — Cl изомера (1*Э*, 2*Э*, 4*A*, 5*A*), то более стабильным в твердом состоянии является другой изомер, а именно (1*A*, 2*A*, 4*Э*, 5*Э*). Определив отношение молярных коэфф. поглощения линий 888 и 923 *см*$^{-1}$ из измерений температурной зависимости отношения их интенсивностей в р-ре I в CCl_4, авторы из температурной зависимости отношения этих интенсивностей в кристаллич. состоянии определили молярную долю более стабильного изомера, которая при увеличении т-ры от 98 до 435° K уменьшается от 0,78 до 0,67. С помощью ур-ния $N_B / N_A = \exp\{-[(N_A - N_B) w - \varepsilon] / RT\}$ определено значение $(N_A - N_B) w - \varepsilon$ (N_A, N_B — соответственно молярные доли более стабильного и менее стабильного изомеров, w — «энергия обмена», ε — «кажущаяся разность энергий» между поворотными изомерами), которое с уменьшением т-ры от 98 до 394° K увеличивается от 0,24 до 0,63 *ккал/моль*, а при увеличении т-ры до 435° K снова падает до 0,63 *ккал/моль*. Авторы делают вывод, что ε отрицательна и убывает по абс. величине с увеличением т-ры. О. Птицын

14436. Поглощение ультразвука в жидкостях с сопряженными связями. Грот, Лам (Ultrasonic absorption in liquids with conjugated bonds. Croot M. S. de, Lamb John), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 12, 1676—1683 (англ.)

Исследовано поглощение ультразвука в ряде жидкостей, в молекулах которых возможна поворотная изомерия, стабилизованная сопряжением двойных связей: метилвиниловом эфире (I), бутадиене (II), изопрене (III); алифатич. альдегидах и кетонах: акролеине (IV), кротоновом альдегиде (V), коричном альдегиде (VI), окиси мезитила (VII); ароматич. альдегидах и кетонах: бензойном альдегиде (VIII), ацетофеноне (IX), анисовом альдегиде (X), *о*-хлорбензойном альдегиде (XI) и *о*-нитроанизоле (XII). Исследования проводились в интервале частот от 100 *кгц* до 1 *Мгц*. В V и VI наблюдалась релаксация, которую авторы объясняют нарушением равновесия между поворотными изомерами (*транс*- и *цис*-расположением двойных связей C = C и C = O по отношению к связи C = C). В остальных исследованных жидкостях в рассмотренном интервале частот релаксации не наблюдалось. Основываясь на значениях a / f^2 (a — коэфф. поглощения, f — частота) и на величине

энергии сопряжения для этих жидкостей, авторы полагают, что в I, II, III, IV, XI и XII релаксация указанного типа имеет место при $f > 1$ *Мгц*, а в VII — при $f < 100$ *кгц*. В VIII, IX и X поворотные изомеры энергетически эквивалентны, так что релаксация, связанная с нарушением равновесия между ними, не может иметь места. О. Птицын

14437. Спектрохимическое исследование полос ассоциации. II. Влияние растворителя на УФ-спектр поглощения и способность к образованию водородной связи у N-окисей пиридина и хинолина. III. Образование водородной связи между N-окисью хинолина и различными производными фенола. К у б о т а (會合吸收帶の分光化學的研究. 第 2 報. ピリジン-N-オキシド及びキノリン-N-オキシドの紫外部吸收に對する溶媒効果及び水素結合能について. 第3 報. キノリン-N-オキシドと種々フエノール誘導體との間に於ける水素結合について. 窪田種一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 8, 831—835, 1955, **75**, № 12, 1540—1546 (япон.; рез. англ.)

II. Путем измерения УФ-спектров поглощения исследована энергия водородной связи в системах N-окисей пиридина (I) и хинолина (II) с фенолом (III) и метанолом (IV) в качестве доноров протонов. В системе II—III энергия равна 6 *ккал/моль*. В системах I—IV и II—IV 5 *ккал/моль*. Понижение энтропии ΔS в этих случаях составляет — 9 энтр. ед. в системе II—III, в I—IV — 13, и — 14 в II—IV. Энергия водородной связи была рассмотрена исходя из моделей электростатич. сил и переноса заряда. В поглощении в УФ-области обнаружен гипсохромный сдвиг, соответствующий образованию водородной связи. По мнению автора, основным фактором является стабилизация структуры в основном состоянии за счет водородной связи с р-рителем. Нет оснований предполагать, что основным фактором является диэлектрич. проницаемость р-рителя. Резюме автора

III. Измерены в ближней УФ-области спектры поглощения в р-рах CCl_4 N-окиси хинолина (II) (акцептор протона) с донорами протона: фенолом (III), *о*-(V), *м*-(VI) и *п*-крезолом (VII), *о*-(VIII), *м*-(IX) и *п*-хлорфенолом (X) и гваяколом (XI). Исследована прочность водородной связи, образуемой N-окисью хинолина или N-окиси пиридина. Вычислены прочность водородной связи между N-окисями и фенолами или спиртами на основе электростатич. модели. Показано, что водородная связь ароматич. N-окисей в возбужденном состоянии становится слабее. Из полученных данных вычислены значения ΔH (первая цифра, *ккал/моль*) и ΔS (вторая цифра, эл. стат. ед.): для II с III (—5,1,—7,1), V (—4,9,—7,0), VI (—6.3,—11,7), VII (—5,4,—8.5), VIII (—2,5,—1,3), IX (—5.8,—7.0), X (—7.2,—12.2), XI (—2,0,—4,7). Авторы предполагают, что в рассмотренных молекулярных соединениях связь, в основном, обусловлена электростатич. взаимодействием. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 3479. А. Золотаревский

14438. Возмущение спектра поглощения в близкой ультрафиолетовой области паров толуола и *м*-ксилола посторонними газами, сжатыми до 1500 *кг/см²*. О к с е н г о р н (Perturbation du spectre d'absorption dans l'ultraviolet proche des vapeurs de toluène et de méta-xylène par des gaz étrangers comprimés jusqu'a 1500 *kg/cm²*. O k s e n g o r n B o r i s), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 7, 606 (франц.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 6172) исследовалось смещение полос поглощения в УФ-области спектра толуола и *м*-ксилола, сжатых добавлением азота и аргона до 1500 *кг/см²*. При плотностях до 600 *амага* наблюдается линейная зависимость смещения полос поглощения *м*-ксилола и толуола в сторону больших длин волн. Смещение при 500 *амага* составляли $\sim 7{,}5$ А. Полуширина полос поглощения также растет линейно. Большая величина смещения по сравнению с бензолом объясняется изменением формы потенциала для π-электронов благодаря присутствию метильных групп и более сильным межмолекулярным взаимодействием. Е. Покровский

14439. Исследования по спектроскопии. Часть VII. Спектральное доказательство образования молекулярных соединений с JCN. Х а с е л ь д и н е (Studies in spectroscopy. Part VII. Spectroscopic evidence for molecular-compound formation with iodine cyanide. H a s z e l d i n e R. N.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4145—4151 (англ.)

Путем сопоставления ИК- и УФ-спектров поглощения соответствующих смесей исследуется возможность образования комплексов между JCN и различными органич. соединениями. Найдено, что когда взаимодействия нет, в смеси JCN с петр. эфиром, циклогексаном и $SiCl_4$ λ (макс.) расположен у 242 *мμ*. В р-рителях с основными свойствами этот максимум смещается в сторону коротких волн до < 200—210 *мμ*, что позволяет определить относительную основность спиртов по отношению к JCN как $CH_3OH > C_2H_5OH >$ *изо*-$C_3H_7OH > CH_2ClCH_2OH > HOCH_2CH_2OH > CF_3CH_2OH$. Эфиры, диоксан, окись пропилена смещают λ (макс.) приблизительно в той же степени, как и спирты. В перфторэфирах отрицательные группы CF_3 препятствуют взаимодействию O с JCN. В соединениях типа $(CH_3O)_2C=O$ комплекс с JCN может образоваться двумя путями (при подходе J к CH_3O или к $C=O$). Обнаружено смещение λ (макс.) в AlkCl за счет взаимодействия JCN с неподеленной парой Cl. Растворение J_2 в бензоле, гексене-1 не вызывает заметных изменений в ИК-спектре (в отличие от УФ-спектра), но растворение J_2 в ацетоне смещает частоту валентного колебания $C=O$ с 5,81 до 5,83 μ с образованием плеча у 5,79 μ. В р-ре JCN в $(CH_3)_2O$ наблюдается смещение полосы $C-O-C$ от 8,90 к 9,08 μ, в диоксане — от 9,10 до 8,92 μ. Эти факты указывают на образование комплекса с атомом O. Такие же эффекты найдены в ацетоне, метилкетоне и др. Не обнаружено комплексообразования в формамиде, но сильно искажен ИК-спектр в бутиламине, с вероятным комплексом вида $[н\text{-}C_4H_9\text{-}NH_2J]^+CN^-$. Частоты $C \equiv N$ изменяются мало. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 46026. Ю. Егоров

См. также: Структура молекул: неорганич. 15034, 15036; органич. 15205; по рентген. данным 14441, 14467, 14469, 14470, 14475, 14482, 14483, 14485, 14486, 14494. Спектры 14531, 14839—14841, 15192—15194, 15200. Реакционная способность 14741. Межмол. взаимодействие и водородная связь 14472, 14562. Др. вопр. 14331.

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. С. Хейнман*

14440. Кристаллография и правило фаз. У б б е л о д е (Crystallography and the phase rule. U b b e l o h d e A. R.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 9, 313—321 (англ.)

Обзор. Библ. 50 назв. В. Глазков

14441. Икосаэдрическое координационное число 12. М а р т и н, Р а н д л, Г о л д е н (Icosahedral coordination number 12. M a r t i n D. S., Jr, R u n d l e R. E., G o l d e n S. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1114 (англ.)

Отмечается, что координационное число 12 может осуществляться с образованием икосаэдра, причем это расположение признано более благоприятным, чем кубооктаэдрич.; икосаэдрич. координационное число

найдено в $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (РЖХим, 1955, 20650).
В. Глазков

14442. **Строение кристаллов простых веществ. Тан Ю-цин** (單質的晶體結構.唐有祺), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 11, 641—648 (кит.)

Обзор. Библ. 38 назв. Э. Г.

14443. **Определение знаков структурных факторов оптическими методами. Пиннок, Тейлор** (The determination of the signs of structure factors by optical methods. Pinnock P. R., Taylor C. A.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 687—691 (англ.)

Знаки структурных факторов при расшифровке центросимметричных структур, содержащих одинаковые атомы, методом «проб и ошибок» могут быть определены быстро и без каких-либо вычислений методами оптич. преобразования модели предполагаемой структуры. Для определения знаков сравнивают оптически преобразованные изображения модели предполагаемой структуры и такой же модели, но с дополнительным отверстием в центре симметрии. Такой дополнительный «атом» усиливает на оптически преобразованном изображении положительные области и ослабляет отрицательные. Соответствующую плоскость обратной решетки накладывают на такое изображение, соблюдая масштаб и правильную взаимную ориентировку, и узлам, наложившимся на положительную или отрицательную область, приписывают соответствующие знаки. Эффект, производимый дополнительным центральным отверстием, заметен, если оптич. модельструктуры содержит не более 30 отверстий—атомов. Это число можно довести до 100, закрыв все отверстия модели, кроме центрального, густой сеткой, пропускающей только 10% падающего на нее света. Знаки 120 отражений были определены описанным методом за 2 часа. Д. Хейкер

14444. **Применение метода разностных проекций Паттерсона. Сасисекхаран** (An application of the Difference-Patterson method. Sasisekharan V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 4, 224—230 (англ.)

Метод разностных проекций Паттерсона (Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 1942, **28**, 281) применен для исследования изоморфных кристаллов ди-*n*-толилтеллурида (I) и ди-*n*-толилселенида (II), структуры которых изучены ранее (РЖХим, 1956, 6194, 31736). Для каждого кристалла подсчитаны по данным предыдущей работы значения $|F(h0l)|^2$ и функций Паттерсона $P(h0l)$. По разности функций для II и I построена проекция вдоль оси b, из которой определены положения замещ. атомов (Se или Te) и средние положения остальных атомов. Применен также метод векторных изображений Бургера для проекции Паттерсона кристаллов II вдоль осей b и c. Автор считает, что метод Бургера может быть применен только в тех случаях, когда отсутствует наложение атомов в проекции и тяжелые атомы не находятся в частных положениях. Приведены данные для координат атомов, найденные при помощи методов: 1) разностных проекций Паттерсона, 2) электронной плотности, 3) векторных изображений. Г. Гольдер

14445. **О недостоверности «фактора достоверности». Донохью, Трублад** (On the unreliability of the «reliability index». Donohue Jerry, Trueblood Kenneth N.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 7, 615 (англ.)

Отмечается, что имеется ряд работ с ошибочными результатами определения структур кристаллов, для которых фактор достоверности $R = \Sigma[|F_o| - |F_c|]/\Sigma|F_o|$ был при этом сравнительно мал. Поэтому низкое значение R авторы не считают достаточным критерием правильности определения структуры. Указывается на необходимость не только тщательного анализа индивидуальных наблюдаемых и рассчитанных амплитуд (уделяя особенное внимание к любым возможным систематич. отклонениям), но также и критич. изучения распределения электронной плотности. Г. Гольдер

14446. **Использование второго момента как критерия расширения линий рентгенограммы поликристалла. I. Исключение инструментального эффекта. II. Физический смысл. Турнари** (Utilisation du deuxième moment comme critère d'élargissement des raies Debye-Scherrer. I. Élimination de l'effet instrumental. II Signification physique. Tournarie Max), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 2016—2018; № 17, 2161—2164 (франц.)

I. Обсуждаются различные методы определения расширения линий рентгенограммы, обусловленного малыми размерами кристалликов (измерение ширины линий на половине высоты пика, интегральной ширины). Отмечаются свойства 1-го и 2-го моментов кривой распределения интенсивности по ширине линии (т. е. в зависимости от угла отражения). Указана важная особенность 2-го момента: его точное значение легко найти; отмечается простота учета поправки на инструментальные эффекты и фон.

II. Показано, что величина 2-го момента кривой распределения интенсивности по ширине линии есть средняя гармонич. от размера кристалликов (когда размытие линии вызвано мелкодисперсностью в-ва). Нахождение 2-го момента эквивалентно выполнению преобразования Фурье вблизи начала, но производится проще и позволяет легко внести инструментальную поправку. Применение метода использования 2-го момента ограничено случаями, когда расширение линий вызвано только дисперсностью. Б. Пинес

14447. **Построение мотивов плоских сеток кристаллических структур и проектирование структур на плоскости произвольного задания. Казицын Ю. В., Александров Г. В.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 2, 187—201

14448. **Аналитический метод черчения кристаллографической модели. Шкиопу** (O metodă analitica pentru desenarea modelelor cristalografice. Șchiopu M.), Bul. Inst. politehn. Iași, 1955, **1**, № 1-2, 45—52 (рум.; рез. русс., франц.)

14449. **Вспомогательное приспособление для построения гномонической проекции по лауэграмме. Бахман** (Ein Hilfsmittel für die gnomonische Projektion von Laue-Aufnahmen. Bachmann H. R.), Exptl. Techn. Phys., 1956, **4**, № 4, 162—164 (нем.)

14450. **К вопросу о рентгеноструктурных исследованиях с помощью флуоресцентного излучения. Херфорт** (Zur Frage der Feinstrukturforschung mit Röntgenstrahlen durch Fluoreszenzmessungen. Herforth Lieselott), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 412 (нем.)

Рассматривается вопрос о целесообразности применения кристаллофосфора (типа ZnS-Ag) с фотоумножителем (типа 931 А) для измерения интенсивности и местоположения колец на дебаеграммах. Расчеты показывают, что при работе с обычной рентгеновской трубкой (30 *кв*, 20 *ма*, к. п. д. 0,1%) с медным анодом энергия, заключенная в одном дебаевском кольце, составляет $6-6 \cdot 10^{-4}$ *эрг/сек*, или $3{,}2 \cdot 10^9-3{,}2 \cdot 10^5$ квантов в 1 сек. При использовании кристаллофосфора эта энергия преобразуется в световую энергию (4500 А), величиной $0{,}021-0{,}021 \cdot 10^{-4}$ *эрг/сек* или $4{,}8 \cdot 10^9-4{,}8 \cdot 10^5$ квантов в 1 сек. Применение фотоумножителя даст на выходе схемы ток $8{,}4 \cdot 10^{-6}-8{,}4 \cdot 10^{-10}$ *а*. Р. Баринский

14451. **Экспериментальная *f*-кривая Sn. Баур** (Eine empirische Sn-streukurve. Baur Werner H.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 538 (нем.)

Построена *f*-кривая Sn по эксперим. значениям структурного фактора SnO_2. Применен метод Вейссенберга, λ Mo-K_α (для расчета взято 40 интерференций зоны [001]). Вклад атомов O учитывался с помощью *f*-кривой O^{2-}, определенной из Международных таблиц, причем x для O^{2-} равно 0,307. Введена поправка на поглощение и вторичную экстинкцию. Построенная *f*-кривая существенно отличается от вычисленной по Томасу — Ферми, но совпадает с рассчитанной по Паулингу — Шерману (Pauling L., Sherman J., Z. Kristallogr., 1932, **81**, 1).
А. Кацнельсон

14452. **Независимое измерение атомного фактора рассеяния и дебаевского фактора. Бори** (Independent measurement of the atomic scattering factor and the Debye factor. Borie Bernard), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 7, 617—618 (англ.)

Описан метод независимого определения фактора атомного рассеяния (f) и дебаевского фактора exp $(-2M)$ из измерений, выполненных при одной т-ре. Применение метода проиллюстрировано на измерении интегральных интенсивностей диффракционных максимумов и диффузного теплового рассеяния на порошкограммах Cu. Измерения производились на диффрактометре на излучении Mo с Zr — Sr-фильтрами. Измеренное диффузное рассеяние после поправки на рассеяние в воздухе приводилось к абс. единицам (число электронов на атом) путем сравнения с отсчетами, получаемыми от полистирола (C_8H_8). Значения $f^2 \exp(-2M)$ в абс. единицах получены из бregговских отражений также путем сравнения с рассеянием от C_8H_8. Интенсивность теплового диффузного рассеяния аппроксимирована ф-лой $I = f^2[1 - \exp \times \times(-2M)]\ \{(3/\pi)^{2/3}/6x \cdot \Sigma_{(hkl)} j_{hkl}/x_{(hkl)} \cdot \ln[(3/\pi)^{1/3}/ /|x_{(hkl)} - x|]\}$, где j_{hkl} — множитель повторяемости для отражений hkl, $x = (2a \sin\theta)/\lambda$, $x_{(hkl)}$ — значение x для отражения hkl. Значение в фигурных скобках может быть подсчитано для каждого измерения диффузного рассеяния. Полученные из измерений диффракционных максимумов значения $f^2 \exp(-2M)$ и из диффузного рассеяния $f^2(1 - \exp(-2M))$ нанесены на график в функции угла рассеяния. Сумма этих двух кривых дает значение f^2, их отношение есть exp$(2M) - 1$.
Г. Гольдер

14453. **Рентгенокристаллографическое изучение деформации и «полигонизации» монокристаллов железа. Дежас** (Étude radiocristallographique de la déformation et de la «polygonisation» de monocristaux de fer. Dejace J.), Rev. univers. mines, 1956, **12**, № 2, 60—64 (франц.)

14454. **Влияние термической обработки на структуру деформированного монокристалла. Жауль** (Influence d'un traitement thermique sur la structure d'un monocristal déformé. Jaoul Bernard), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2164—2166 (франц.)

При помощи лауэграмм исследовано изменение структуры слегка деформированных монокристаллов рафинированного Al в процессе термообработки при 600° в течение 30 мин. Изменение структуры деформированного кристалла в процессе термообработки является функцией геометрии происходящей деформации.
Г. Гольдер

14455. **Рентгеноструктурные исследования вещества при давлениях до 30 000 атмосфер. Верещагин Л. Ф., Брандт Н. В.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 3, 423—424

Проведено рентгенографич. исследование образцов Bi при атмосферном давлении и при давл. 30 000 *атм* (давление, превышающее то, при котором у Bi наблюдается скачкообразное уменьшение объема на ~8,6%). Для рентгеносъемки при 30 000 *атм* сконструирована спец. камера, в которой образец находился внутри Be-конуса. Последний усиливался стальным конусом, заключенным в стальную оправу. Давление на образец передавалось при помощи поршней из сплава ВК-8; вся камера помещалась под гидравлич. пресс. Из порошкограмм образцов Bi, снятых при указанных условиях, установлено, что изменение в объеме обусловлено изменением кристаллич. структуры, а не внутриатомными электронными переходами.
Г. Гольдер

14456. **Рентгенографическое исследование вторичной структуры кристаллитов рекристаллизованных металлов. Щербаков В. Н.**, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, **20**, № 6, 714—720

14457. **Изучение геометрических несовершенств в металлических монокристаллах. Ламбо** (Étude des imperfections géométriques dans les monocristaux métalliques. Lambot H.), Rev. univers. mines, 1956, **12**, № 2, 55—59 (франц.)

14458. **θ′-структура в сплавах алюминий-медь. Силкок, Хил** (The θ′ structure in aluminium copper alloys. Silcock J. M., Heal T. J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 8, 680 (англ.)

Ранее предложенная структура θ′-фазы (Preston G. D., Philos. Mag., 1938, (7), **26**, 855), близкой по составу $CuAl_2$, приводит к $R = 0{,}31$. При повторном рентгенографич. исследовании оказалось, что лучшее согласие с эксперим. данными получается в предположении, что одна из 8 (или 6 в другом варианте) позиций Al свободна и одна из 4 (соответственно 3) свободных позиций занята атомом Al; в обоих случаях $R = 0{,}12$.
Л. Ковба

14459. **Кристаллическая структура селенида олова SnSe. Окадзаки, Уэда** (The crystal structure of stannous selenide SnSe. Okazaki Atsushi, Ueda Ikuhiko), Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ., 1956, **B2**, № 1, 46—49 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 74178.

14460. **Рентгенографическое исследование рекристаллизации некоторых тугоплавких соединений. Горелик С. С., Уманский Я. С.**, Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, **20**, № 6, 650—652

14461. **Исследование кристаллов карбида кремния полихроматическим методом. Гасилова Е. Б.**, Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, Вып. 12, 41—58

Подробное изложение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1957, 3555).
Л. Ковба

14462. **Предварительное изучение высокотемпературной фазы хлорида меди. Лоренз, Пренер** (Preliminary study of a high-temperature phase in cuprous chloride. Lorenz M. R., Prener J. S.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 538—539 (англ.)

Кристаллооптически и рентгенографически (высокотемпературная съемка, λCu-K_α) установлено, что при 407° происходит превращение куб. модификации α-CuCl в высокотемпературную гексагон. форму β-CuCl со структурой вюрцита и параметрами решетки (при 410°), равными: a 3,91, c 6,42 Å. Приводятся значения d и I порошкограммы и отмечается аномально пониженная для структуры этого типа интенсивность линии 101.
У. Андрес

14463. **Структура и форма кристаллов железного колчедана. Такано, Такано** (黄鉄鑛の結晶構造と形態, 高野幸雄, 高野琴代), 化學, Кагаку, 1956, 26, № 6, 309—310 (япон.)

На основании анализа кристаллич. структуры пирита сделана попытка связать морфологию его кристаллов (частота образования граней {210} и особенности штриховки) с их внутренним строением.
Л. Левин

14464. О структуре полос сброса некоторых ионных кристаллов. Колонцова Е. В., Телегина И. В., Плавник Г. М., Кристаллография, 1956, **1**, № 4, 419—424

14465. Структура смешанных кристаллов хлористого лития и марганца. Стеглик (Struktura smésných krystalu chloridu lithného a manganatého. Stehlik Blahoslav), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 6, 349—356 (словац.; рез. русс., нем.)

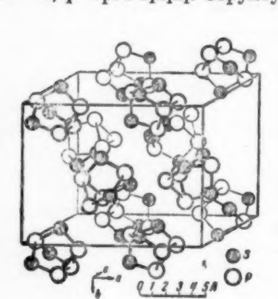
Рентгенографически найдено, что в смешанных кристаллах LiCl и $MnCl_2$ анионы Cl^- упакованы по типу идеальной гексагональной упаковки. Места в слоях катионов замещены ионами Li^+ и Mn^{2+} статистически. Ионы Li^+ размещены во всех слоях, тогда как ионы Mn^{2+} — только в четных. Резюме автора

14466. Структурное исследование азида свинца. Азаров (Structural investigation of lead azide. Azároff Leonid V.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 5-6, 362—369 (англ.)

Рентгенографически (прецессионная камера Бургера, монохроматор с изогнутым кристаллом, λ Mo-K_α и Ag-K_α) исследованы 2 полиморфные формы $Pb(N_3)_2$. Параметры решетки: α-$Pb(N_3)_2$ *a* 11,31, *b* 16,25, *c* 6,63 A, Z = 12, ф. гр. $Pc2_1n$; β-$Pb(N_3)_2$ *a* 18,49, *b* 8,84, *c* 5,12 A, β 107° 35′, Z = 8, ф. гр. *C*2. По мнению автора, превращение одной формы в другую происходит с разрушением структуры. На основании исследования ИК-спектра при комнатной т-ре и анализа упаковки подтверждается асимметрия азидной группы в $Pb(N_3)_2$. В. Глазков

14467. Кристаллическая структура P_4S_3. Тан Ю-ци, Цзя Шоу-цюань, Шао Мэй-чэн, Шэнь Цзя-шу （三硫化四磷的晶體結構. 唐有祺，賈壽泉，邵美成，沈家樹），北京大學學報（自然科學）, Бэйцзин дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ), Acta scient. natur. Univ. pekinensis, 1956, № 2, 233—246 (кит.; рез. англ.)

Рентгенографически исследована кристаллич. структура P_4S_3. Параметры решетки: *a* 13,64, *b* 10,56, *c* 9,62A, Z = 8, ф. гр. $P2_12_12_1$. Структура установлена построением 2- и 3-мерной функции Паттерсона. Вид молекулы см. на рис. Межатомные расстояния и угол между связями: P — P = = ∼ 2,25, P — S = ∼ ∼2,06 A, P—S—P = 103°. См. также РЖХим, 1956, 42387. В. Глазков



14468. Строение ZnO·Fe_2O_3 при высокой температуре. Кусима, Аманума （高温における亜鉄酸亜鉛の組成について. 久島亥三雄，天沼倞），日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, **72**, № 812, 81—84 (япон.; рез. англ.)

Изучалась растворимость Fe_2O_3 и ZnO в ZnO·Fe_2O_3 с помощью рентгенографич. и магнитного анализов. Установлено, что избыток Fe_2O_3 образует с ZnO·Fe_2O_3 твердый р-р, обладающий ферромагнитными свойствами. При 1200° часть избыточного Fe_2O_3 переходит в Fe_3O_4, также образующий твердый р-р. ZnO слегка растворим в ZnO·Fe_2O_3, который при избытке ZnO не проявляет ферромагнитных свойств. М. Степанова

14469. Кристаллическая структура сульфамида. Трублад, Мейер (The crystal structure of sulfamide. Trueblood Kenneth N., Mayer Stanley W.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 8, 628—634 (англ.)

Рентгенографически (методами вращения и Вейсенберга, фильтрованное излучение Cu - K_α) исследованы алмазоподобные кристаллы $SO_2(NH_2)_2$ (I), выращенные из р-ра в этилацетате. I образует ромбич. кристаллы, параметры решетки: *a* 9,14, *b* 16,85, *c* 4,58 A, (все ±0,1%), ρ 1,807, Z = 8, ф. гр. *Fdd*2. Структура найдена с помощью трехмерного синтеза Фурье и уточнена методом наименьших квадратов (первый цикл уточнения дает *R* = 7,57%, последующие уменьшают *R* только на 0,1%) с учетом анизотропных температурных факторов. Почти все вычисления проделаны на высокопроизводительной счетной машине. Тетраэдрич. молекулы, в пределах ошибки, имеют симметрию *mm*2. Длины связей: S— O $1,39_1$, S — N $1,60_0$ A, валентные углы: O — S — O 119,4°, N — S — N 112,1°, O — S — N 106,2° и 106,6°. Упаковка молекул почти гексагон. с образованием слоев, параллельно (010); каждая молекула связана в слое с четырьмя другими слабыми связями N — H....O (3,02 A). Анизотропные температурные факторы, выведенные методом наименьших квадратов, качественно объяснены величинами межмолекулярных связей и типом упаковки. Сравнивается строение молекул I со строением молекул ряда аналогичных соединений. В. Глазков

14470. Новые данные о свойствах и строении кристаллической борной кислоты. Макаров-Землянский Я. Я., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, сб. 6, 269—274

Установлено, что при нагревании H_3BO_3 с терпенами мятного масла или бензолом при т-ре ∼80° происходит отщепление воды. Автор предполагает, что в кристаллич. H_3BO_3 имеется мезомерия между ранее описанной формой (Zachariasen W., Z. Krystallogr., 1931, 88, 150) и второй формой, содержащей молекулы HBO_2 и H_2O, которые связаны водородными связями. Такой мезомерией объяснено легкое отщепление воды. Л. Ковба

14471. К вопросу о метастаннате свинца $PbSnO_3$. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1324—1326 (рез. англ.)

В результате рентгенографич. исследования показано, что индивидуальное соединение «$PbSnO_3$» (Naray-Szabo, Müeguetemi Közlemenyck, 1947, № 1, 30; РЖХим, 1955, 55739) не образуется при спекании окислов PbO и SnO_2 (без добавок) в интервале т-р 800—1050° при выдержках от 45 мин. до 18 час. Получающийся продукт является двухфазным и представляет собой смесь Pb_2SnO_4 и SnO_2. При нагревании Pb_2SnO_4 выше 1050° на рентгенограммах обнаруживаются только линии SnO_2. Отмечается, что структура типа перовскита образуется в случае введения некоторых примесей. В системе PbO—SnO_2 обнаружена новая, неизвестная фаза X. Изучены условия, благоприятствующие ее появлению. Присутствие этой фазы установлено также в образцах многофазной области системы $PbTiO_3$ — «$PbSnO_3$». Г. Гольдер

14472. Термические изменения в структуре полуторного карбоната натрия. Кандлин (Thermal changes in the structure of sodium sesquicarbonate. Candlin Rosemary), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 7, 545—554 (англ.)

Целью исследования являлись прямые измерения изменений в положениях атомов O и H в зависимости от т-ры в структуре $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (I). Проведено прецизионное определение структуры I в проекции на плоскость (010) при 18 и —170°. Интенсивности отражений измерены при помощи Г.-М.-счетчика. Положение атомов H определено из $(F_o - F_c)$-синтезов. Установлено, что имеющиеся в структуре I водородные связи сокращаются при охлаждении на 0,023 A (короткая H-связь $O_2 \ldots H_{(3)} \ldots O_{(3)}$) и на 0,027 A (длинная связь $O_{(1)} \ldots H_{(2)} \ldots (H_2O)$). Угол при ($H_2O$) между двумя водородными связями при т-ре —170° несколько больше

тетраэдрич. и медленно увеличивается с повышением т-ры. Установлено также изменение с т-рой всех межатомных расстояний и валентных углов. Для атома Na и молекулы H_2O обнаружены анизотропные тепловые колебания и изучены их изменения с т-рой. Полученные результаты по тепловому расширению и распределению электронной плотности для каждой из трех водородных связей в структуре I сравниваются со значениями, полученными в других структурах.
Г. Гольдер

14473. Новый тип цепей в кристаллической структуре родонита $[(Mn, Ca)SiO_3]_x$. **Хильмер, Либау, Тило, Дорнбергер-Шиф** (Ein neuer Kettentyp in der Kristallstruktur des Rhodonits $[(Mn, Ca)SiO_3]_x$. Hilmer W., Liebau F., Thilo E., Dornberger-Schiff K.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 8, 177—178 (нем.)

Проведено рентгеноструктурное (методом Вейссенберга) исследование родонита состава 4,03 MnO·0,97CaO·$5SiO_2$.

Параметры триклинной решетки: *a* 6,68, *b* 7,66, *c* 12,20A, α 111,1°, β 86,0°, β 93,2°, ρ 3,65, $Z = 10$, ф. гр. $P\bar{1}$. Рассчитывалась проекция Паттерсона $P(v, w)$, оказавшаяся сходной с соответствующей проекцией для $(NaAsO_3)_x$. Расчет проекции Фурье (100) подтвердил принятую модель структуры, содержащую пятичленные цепочки Si — O-тетраэдров (см. рис.) Л. Школьникова

14474. О методиках рентгеноструктурного исследования оксидных катодов. Остапченко Е. П., Тр. н.-и. ин-та. М-во радиотехн. пром-сти СССР, 1956, вып. 1, (29), 34—47

Разработана методика рентгеноструктурного исследования карбонатов и окислов щел.-зем. металлов. Получение четких рентгенограмм карбонатов обеспечивалось удалением из них кристаллизационной H_2O прокаливанием на воздухе при $\sim 700°$. Для исследования химически неустойчивых на воздухе окислов Ba, Sr и Ca лампы вскрывались в нейтр. атмосфере, а оксидный слой там же покрывался защитной пленкой воска. Одиночные и двойные системы карбонатов при их осаждении Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ дают несколько отличные рентгенограммы, хотя структура карбонатов в обоих случаях одинакова. Карбонаты Ba и Sr при совместном осаждении образуют твердый р-р с непрерывным изменением параметра решетки типа арагонита. В системе $BaCO_3 — CaCO_3$ при содержании $BaCO_3 > 80\%$ образуются смешанные кристаллы типа арагонита, при содержании $BaCO_3 < 60\%$ — смешанные кристаллы типа кальцита. При содержании $BaCO_3$ 80—60% наблюдаются обе модификации. Аналогичная картина наблюдается для систем: $SrCO_3 — CaCO_3$ и $BaCO_3 — SrCO_3 — CaCO_3$. Двойные окислы BaO — SrO образуют непрерывные твердые р-ры с линейно изменяющимся параметром решетки. Исследованы промежуточные прослойки керна оксидных катодов. Я. Зингерман

14475. Кристаллическая структура ферроцена. Дьюниц, Оргел, Рич (The crystal structure of ferrocene. Dunitz J. D., Orgel L. E., Rich Alexander), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 373—375 (англ.)

Проведено уточнение (РЖХим, 1955, 18109; 1956, 49816) структуры ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$. Параметры решетки: *a* 10,561, *b* 7,597, *c* 5,952 A, β 121,02°, $n = 2$, ф. гр. $P2_1/a$. Исследование проводилось на Mo-K_α излучении методом Вейссенберга. Авторами вводился температурный фактор независимо для атомов Fe и C. Уточнение структуры проводилось сначала методом наименьших квадратов для проекций электронной плотности. После четырех уточнений проводился трехмерный разностный синтез, который и привел к наиболее точному значению координат. Эти координаты показывают, что молекула все же значительно отклоняется от D_{5d}-симметрии. Среднее значение расстояния Fe — C 2,045 A со стандартным отклонением 0,024 A и расстояние C — C 1,403 A со стандартным отклонением 0,040 A. Атомы C отклоняются от плоскости 5-членного кольца в среднем на 0,025 A, а плоскость 5-членного кольца наклонена под 86°30′ к линии, соединяющей атом Fe с серединой кольца. Однако, поскольку отклонение атомов C от плоскости кольца одного порядка со стандартным отклонением, реальность искажения симметрии, по мнению авторов, недостоверна. Авторы указывают, что полученные данные полностью исключают, как свободное вращение молекулы в целом, так и вращение циклопентадиенильных колец относительно друг друга. В. Пахомов

14476. Метод Лауэ для изучения термических изменений в кристаллах фульмината ртути. Сэкигути, Осими (雷酸水銀結晶の熱變化狀態の Laue 像. 關口政治, 押見三郎), 科學, Кагаку, 1956, 26, № 1, 45—46 (япон.)

В результате рентгенографич. исследования (метод Лауэ, λ Cu-K_α) термич. изменений в монокристалле $Hg(CNO)_2$ при длительном нагревании до 110° установлено образование KCN без взрыва. Л. Левин

14477. Исследование ферроцианида бария. Гра-Кабанак (Contribution à l'étude des ferrocyanures de baryum. Grat-Cabanac M., m-me), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 4—6, 347—349 (франц.)

В результате кристаллографич. измерений определен габитус кристалла и измерены углы между основными гранями в кристалле $Ba_2Fe(CN)_6$. Основные формы: {101}, {10$\bar{1}$}, {100} {011}, плоскость скола {010}. Из порошкограмм определены межплоскостные расстояния и интенсивности линий. По рентгенограммам вращения и Вейссенберга получены параметры: *a* 18,00, *b* 9,48, *c* 10,61 A, β 58°, Z = 4. Г. Гольдер

14478. Рентгенографическое исследование искажений кристаллической решетки минеральных волокон. Швайковская Е. О., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, 20, № 6, 706—707

14479. Термический анализ и рентгенографическое исследование гриффитита. Фост (Thermal analysis and X-ray studies of griffithite. Faust George T.), J. Wash. Acad. Sci., 1955, 45, № 3, 66—70 (англ.)

Минерал гриффитит был ранее отнесен к группе хлоритов (Larsen Esper S., Steiger George, J. Wash. Acad. Sci., 1917, 7, 6—12). Проведенные автором исследования минералов гриффитита, сапонита, тюрингита и лейхтенбергита дифференциальным термич. и рентгенографич. (метод порошка, λCu) методами показали сходство гриффитита с сапонитом. Это является доказательством того, что гриффитит — минерал монтмориллонитовой группы, а не хлоритовой. И. Рассонская

14480. Исследование четырех плохо окристаллизованных хлоритов при помощи рентгеновского и дифференциального термического метода при высоком давлении. Стоун, Уэйсс (Examination of four coarsely crystalline chlorites by X-ray and high-pressure D. T. A. techniques. Stone Robert L., Weiss E. J.), Clay Minerals Bull., 1955, 2, № 13, 214—222 (англ.)

Проведено рентгеновское и дифференциальное тер-

мич. исследование четырех образцов хлорита, для которых приводятся данные хим. и оптич. анализа. Дифференциальное термич. исследование выполнено в атмосфере водяных паров в интервале давлений от 0,001 до 2300 *мм* рт. ст. Установлено, что термограммы изученных хлоритов существенно изменяются с изменением давления водяных паров. Изменение характера термограммы при разных давлениях позволяет выявить отличия между хлоритами, которые по другим признакам почти тождественны. Кроме того, устанавливается весьма различный характер разрушения бруситового слоя при разных давлениях, что иными методами установлено не было. Экзотермич. р-ция хлоритов, выявляемая при 870°, значительно ослабляется при высоких давлениях и становится более интенсивной в вакууме. Значительные отличия термограмм не могут быть объяснены только различием состава и изменениями оптич. свойств. В. Франк-Каменецкий

14481. О кристаллической структуре *п*-дихлорбензола при различных температурах. Кришна-Мурти, Сен (On the crystal structure of para dichlorobenzene at different temperatures. Krishna Murti G. S. R., Sen S. N.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 5, 242—249 (англ.)

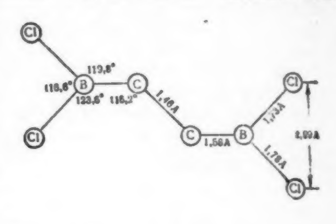
Проведено рентгенографич. исследование методом порошка кристаллов *п*-дихлорбензола (I) при различных т-рах. Образцы приготовлялись из чистого расплавленного I, который после затвердевания охлаждался до т-ры, при которой производилась рентгеносъемка. Установлено, что структура поликристаллич. массы при 40° идентична триклинной β-форме, ранее найденной для монокристаллов при той же т-ре (РЖХим, 1956, 12182). При постепенном охлаждении от 40 до 28° триклинная форма переходит в моноклинную. При дальнейшем охлаждении ниже 0° и обратном нагревании до 28° никаких структурных изменений в кристалле не происходит. Межплоскостные расстояния, найденные при — 180°, хорошо совпадают со значениями при комнатной т-ре; наблюдается лишь незначительное увеличение оси *b*, вызванное, по мнению авторов, переориентацией молекул в ячейке при низкой т-ре. Авторы считают, что это явление возникает в результате действия новых образующихся связей. Переориентацией молекул объяснено изменение межплоскостных расстояний при обратном переходе от —180 до 32°, а также наблюдавшиеся ранее при низких т-рах изменения в УФ-спектре (РЖХим, 1954, 26684) и спектре комб. рассеяния (Ray A. K., Indian J. Phys., 1951, 25, 459). Г. Гольдер

14482. Кристаллическая структура дихлорида *п*-хлорйодбензола. Беку, Хьюм (Crystal structure of *p*-chlorbenzene iododichloride. Bekoe D. A., Hulme Ralph), Nature, 1956, **177**, № 4522, 1230—1231 (англ.)

Ранее при определении структуры дихлорида йодбензола (РЖХим, 1953, 97) были получены необычные величины длин связей. Для проверки этих результатов авторы провели исследование структуры дихлорида *п*-хлорйодбензола. Монокристаллы этого соединения, светло-желтые иголки, получены путем пропускания сухого Cl_2 в р-р *п*-йодхлорбензола в хлороформе. Из рентгенограмм колебаний и Вейссенберга определено: *a* 10,1, *b* 4,13, *c* 11,0 А; α 96° 42′, β 107° 27′, γ 91° 12′, ρ (изм.) 2,31, Z = 2, ф. гр. $P\bar{1}$. Построением проекций Фурье (*h0l*) и (*hk0*) получены координаты всех атомов. Полученные результаты подтверждают определенные ранее размеры и симметричную линейность группы —JCl_2 (с третьей валентностью почти под прямым углом к ней). Эта конфигурация обусловлена, по-видимому, образованием связей dsp^3 или d^3sp, не полностью использованных. Силы притяжения между группами —JCl_2 являются основными в решетке. Плоскости бензольного кольца и группы —JCl_2 более близки, чем в случае дихлорида йодбензола, где они расположены под прямым углом. Г. Гольдер

14483. Кристаллическая и молекулярная структура $Cl_2BC_2H_4BCl_2$. Мур, Липском (The crystal and molecular structure of $Cl_2BC_2H_4BCl_2$. Moore Emmett B., Jr, Lipscomb William N.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 8, 668—671 (англ.)

Рентгенографически (излучение Mo-K_α, методы Вейссенберга и прецизионный) с применением видоизмененного низкотемпературного метода (РЖФиз, 1954, 3797) определена кристаллич. и молекулярная структура $Cl_2BC_2H_4BCl_2$ (РЖХим. 1955, 48966). Параметры решетки: *a* 10,950, *b* 5,723, *c* 12,533 А, β 100° 31′, ρ (рент.) 1,65, Z = 4, ф. гр. *C2/c*. Координаты атомов определены по проекциям Паттерсона и Фурье и уточнены методом наименьших квадратов. *B* = 3,0 $А^2$, *R* = 0,105. Молекула почти плоская, атомы C и B отклоняются только соответственно на 0,05 и 0,01 А от плоскости, проходящей через $Cl_{(1)}$, $Cl_{(2)}$ и центр молекулы. Рентгенографич. данные подтверждают правильность предложенной ранее ф-лы соединения $Cl_2B — C_2H_4 — BCl_2$. В. Глазков

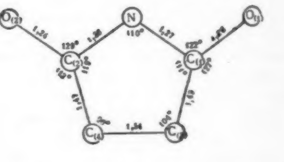


14484. Кристаллографическое исследование 1-фенил-3-метил-5-пиразолона (диметилированный антипирин), 4-йодантипирина, 4-бромантипирина. Ромен (Contribution à l'étude cristallographique de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone (antipyrine déméthylée), l'iode-4-antipyrine la bromo-4-antipyrine. Romain P.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 4-6, 345—346 (франц.)

Приведены предварительные данные кристаллографич. и структурного исследования антипирина и его производных: 1-фенил-3-метил-5-изопиразолон *a* 10,25, *b* 11,11, *c* 7,83 А, β 94° 10′, ρ (изм.) 1,26, ρ (рент.) 1,28, Z = 4, ф. гр. $P2_1/c$; 4-бромантипирин *a* 26,81, *c* 7,9 А ρ (изм.) 1,59, ρ (рент.) 1,61, Z = 18, ф. гр. $R\bar{3}$; 4-йодантипирин *a* 27,1, *c* 7,98 А ρ (изм.) 1,78, ρ (рент.) 1,81, Z = 18, ф. гр. $R\bar{3}$. Г. Гольдер

14485. Кристаллическая и молекулярная структура сукцинимида $C_4H_5O_2N$. Мейсон (The crystal and molecular structure of succinimide $C_4H_5O_2N$. Mason R.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 5, 405—410 (англ.)

Исследовались кристаллы сукцинимида $C_4H_5O_2N$ с параметрами решетки: *a* 7,50, *b* 9,62, *c* 12,75, ρ(изм.) 1,420, ρ(рент.) 1,428, Z = 8, ф. гр. *Pbca*. Съемка производилась методом Вейссенберга на излучении Cu-K_α. Определение структуры производилось комбинацией прямого метода определения знаков оптич. трансформации Фурье и разностного Фурье-метода. Вводилась поправка на тепловое движение молекул. Строение молекулы показано на рисунке. Две молекулы в кристалле соединяются в димеры водородной связью NH...O с расстоянием N...O 2,85 А. Разностный Фурье-синтез указывает, что атом H соединен не только с атомом N, но и с атомом O соседней молекулы. Укорочение связи



C — N по сравнению с обычной длиной связи авторы объясняют изменением электроотрицательности N и O из-за образования водородной связи. Изучена анизотропия диамагнитной восприимчивости кристалла и обсуждается влияние на нее водородной связи.

В. Пахомов

14486. Кристаллография акридина. Часть II. Структура акридина III. Филлипс (The crystallography of acridine. Part II. The structure of acridine III. Phillips D. C.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 237—250 (англ.)

Исследовалась рентгенографически одна из пяти полиморфных форм акридина (часть I, РЖХим, 1954, 40911), образующая моноклинные кристаллы с параметрами: *a* 11,375, *b* 5,988, *c* 13,647 A, β 98°58′, ρ(изм.)1,293, ρ(рент.) 1,294, $Z=4$, ф. гр. $P2_1/n$. Исследование проводилось методами вращения и Вейссенберга. Модель структуры найдена методом проб и определением знаков структурных амплитуд неравенствами Харкера—Каспера. Окончательное уточнение структуры проводилось трехмерным разностным Фурье-синтезом. Обсуждается тепловое движение молекул в данной структуре и сравнивается с тепловым движением в антрацене. Структура акридина III по ориентации молекул совпадает с антраценом. Отличие заключается в том, что в антрацене единицей упаковки является центросимметричная молекула антрацена, а в акридине — пара молекул, связанных центром инверсии. Межмолекулярное расстояние между параллельными молекулами акридина 3,47 A. Наименьшие межмолекулярные расстояния в структуре: $N - C'_{(12)}$ 3,484A, $C_{(1)} - C'_{(13)}$ 3,476 и $H'_{(1)} - C'_{(13)}$ 3,47 A. Приведенные авторами данные по строению молекулы (см. рис.) указывают, что химически эквивалентные связи имеют разные длины связей. Наибольшая разница (0,019 A) наблюдается между длинами связей $C_{(4)} - C_{(12)}$ и $C_{(13)} - C_{(6)}$. Молекула не строго плоская и слегка согнута по линии $C_{(5)} - N$. Эти отклонения строения молекулы акридина от строения подобных молекул антрацена и феназина авторы объясняют отличием межмолекулярного взаимодействия в случае акридина: образованием непараллельных пар молекул. Длины связей в молекуле близки соответствующим расстояниям, найденным в антрацене, а также рассчитанным (Longuet-Higgins H.C., Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 87) по методу молекулярных орбит.

В. Пахомов

14487. Кристаллография левоглюкозана. Халла, Растон, Тассель (Zur Kristallographie des Lävoglukosans. Halla F., Ruston W. R., Tassel R. van), Acta crystallogr., 1956, 9, № 9, 768 (нем.)

Проведено морфологич. исследование кристаллов левоглюкозана. Развиты грани: (201), (20$\bar{1}$), ($\bar{1}$01), (0$\bar{2}$1), (021), (02$\bar{1}$), (0$\bar{2}$1), (28$\bar{3}$), (183), (15$\bar{1}$). Рентгенографически (метод вращения, Cu-K_α) найдены параметры решетки: *a* 13,59, *b* 6,68$_5$, *c* 7,58$_6$ кX (см. также РЖХим, 1956, 24905). Показатели преломления: $n_p = 1{,}552$, $n_m = 1{,}563$, $n_g = 1{,}569$; ориентация индикатрисы $a = n_p$, $b = n_m$, $c = n_g$, $2V = 38 \pm 1°$.

В. Глазков

14488. Кинематическая теория интенсивности рефлексов электронограмм. I. Точечные электронограммы. II. Электронограммы от текстур и поликристалла. Вайнштейн Б. К., Кристаллография, 1956, 1, № 1, 17—26; № 2, 150—158

I. Рассмотрено кинематич рассеяние электронов монокристальными образцами. Если кристалл идеальный, то отношение интегральной рассеянной интенсивности $I_{(hkl)}$ к начальной J_0, захваченной облучаемой площадью кристалла S, равно: $I_{(hkl)} / J_0 S = \lambda^2 | \Phi_{(hkl)} / \Omega |^2 \times (\sin^2 \pi A_3 h_3) / (\pi h_3)^2$. Здесь λ — длина волны, Φ — структурная амплитуда, Ω — объем ячейки, A_3 — толщина кристалла, h_3 — соответствующее A_3 расстояние в обратном пространстве от центра узла *hkl* обратной решетки. Учет мозаичности производится введением функции распределения кристалликов по углам $f(\alpha)$. Условием нормировки для нее является $\int f(\alpha)\, d\alpha = n = V'/V$, где *n* — общее число кристалликов (объемом *V*) в пленке (объемом *V′*). Если угловую ширину области существования $f(\alpha)$, т. е. эффективный угловой разброс кристалликов, обозначить через α, то учет мозаичности приводит к ф-ле: $I_{(hkl)} / J_0 S = \lambda^2 | \Phi/\Omega\,(\text{отн.}) |^2 t d\,(hkl) / \alpha$, (1), так что для относительных значений $|\Phi(hkl)| = \sqrt{I(hkl)/d(hkl)}$. Наряду с величиной α и толщиной пленки $t\,(St = V')$ в (1) появляется характерный множитель $d_{(hkl)}$ — межплоскостное расстояние данного рефлекса, показывающий, что в мозаичных пленках интенсивность убывает с порядком отражения. Рассмотрены некоторые особые случаи вида функции распределения $f(\alpha)$ и показано, что для пленок из крупных блоков, рассеивающих динамически (когда рассеянная интенсивность пропорциональна $|\Phi(hkl)|$, а не квадрату этой величины), учет мозаичности дает тот же множитель $d\,(hkl)/\alpha$.

Б. Вайнштейн

II. Выведены ф-лы интенсивности рефлексов электронограмм от текстур и поликристалла на основе рассмотрения функции распределения кристалликов по углам в таких препаратах. Эта функция для текстур характеризуется двумя составляющими: постоянной плотностью разброса в полном круговом интервале с плотностью $n/2\pi$ (*n* — число кристалликов в образце) и распределением особых осей кристалликов около оси текстуры $f(\alpha)$. Получены выражения для интегральной интенсивности дужек, которая не зависит от вида $f(\alpha)$, и для локальной (в их центре) интенсивности, зависящей от $f(\alpha)$. С помощью понятия функции распределения рассмотрен вопрос об интенсивности колец электронограмм поликристалла.

Резюме автора

14489. Электронографическое исследование степени совершенства монокристаллов германия. Семилетов С. А., Пинскер З. Г., Кристаллография, 1956, 1, № 2, 209—213

Проведено исследование совершенства структуры поверхностного слоя шлифованных и травленных H_2O_2 монокристаллов Ge. На электронограммах от шлифованных кристаллов наблюдались дебаевские кольца и пятна, что свидетельствует о том, что при шлифовке Ge в поверхностном слое происходит образование отдельных блоков, повернутых друг относительно друга на углы ∼2—3° (мозаичность), и вырывание из поверхности мельчайших кристалликов. В процессе травления происходит постепенное удаление этого слоя с поврежденной структурой и на электронограммах появляются кикучи-линии, резкость и контрастность которых постепенно увеличиваются, что свидетель

ствует об улучшении совершенства структуры поверхностного слоя. Установлено, что отдельные блоки, образующиеся при шлифовке (мозаичность) проходят в кристалле на глубину от 40 до 80 μ. Для полного растворения этих блоков требуется травление в H_2O_2 длительностью 10—20 мин. С. Семилетов

14490. **Электронографическое исследование тонких пленок Al и Au, приготовленных возгонкой в вакууме. Раймер** (An electron diffraction examination of thin films of aluminium and gold prepared by vacuum evaporation. Rymer T. B.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1201, 274—288 (англ.)

Исследовались образцы Al и Au, приготовленные в виде тонких пленок возгонкой в вакууме на целлулоидные подложки. Диффракционные кольца электронограммы должны иметь $L\lambda = \text{const}$ $(L\lambda = Rd\,(1 - {}^3/_8\,R^2/L^2))$, где L — расстояние от исследуемого образца до фотопластинки, λ — длина волны электронов, R — радиусы колец на снимке, d — межплоскостное расстояние. Точные измерения R показали разброс $L\lambda$ порядка 0,5%. Автор объясняет такой разброс напряжениями, возникающими в тонкой пленке при кристаллизации в ней в-ва. Рассматриваются 2 гипотезы относительно природы напряжений в пленках. Первая связывается с возникновением однородных напряжений в массе кристаллитов дисковой формы. Вторая гипотеза предполагает неоднородные напряжения, вызванные дислокацией (дислокация с большой энергией активации). Вторая гипотеза признана более вероятной. В. Хитрова

14491. **Влияние толщины тонких слоев на их структуру: случай сплава Cu-Be. Висванатхан** (Influence de l'épaisseur de couches minces sur leur structure: cas de l'alliage Cu-Be. Viswanathan Arunachala), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 12, 1586—1587 (франц.)

В тонких пленках, полученных сублимацией смесей Cu-Be, часто содержится меньше Be, чем в исходной смеси. Для изучения этого явления электронографически исследованы пленки, полученные сублимацией смеси Cu = Be (58 ат. % Be) на кристалл NaCl при 350°. В пленках толщиной 1000 А содержатся фазы γ (CuBe) и δ ($CuBe_2$). По мере уменьшения толщины пленки кол-во δ-фазы уменьшается, и при толщине 150 А она отсутствует. При этом появляются следы BeO и Be в кол-ве, значительно меньшем, чем этого требует состав пленки, а параметр решетки a γ-фазы (кубич. гранецентр) уменьшается от 2,70 до 2,65 А. При нагревании до 370° δ-фаза появляется, а при 550° исчезает по р-ции $CuBe_2 \rightarrow CuBe + Be$ и a γ-фазы восстанавливается до 2,70 А. Автор предполагает, что в тонких пленках с двумерной решеткой атомы Be растворяются в γ-фазе, что ведет к уменьшению a из-за малых размеров атомов Be. При нагревании атомы Be в р-ре реагируют с CuBe, образуя $CuBe_2$, который диссоциирует при дальнейшем нагревании. А. Хейнман

14492. **Электронографическое исследование гидрослюд. Звягин Б. Б.**, Кристаллография, 1956, 1, № 2, 214—217

Проведено электронографич. определение элементарных ячеек 56 образцов гидрослюд. Различные гидрослюды соответственно своим физ.-хим. и генетич. особенностям отличаются совершенством структуры, размерами элементарных ячеек и распределением интенсивностей рефлексов. Ячейки в зависимости от хим. состава и периода чередования их трехэтажных силикатных слоев в один или два слоя характеризуются значениями: a 5,16 — 5,29, b 8,90 — 9,20, c 10,1 — 10,3 кХ, β 99,5°—101,5° (при периоде в 1 слой) или c 20,0—20,6 кХ, β 93,5°—96° (при периоде в 2 слоя). Выделено 5 групп образцов, отличающихся распределением интенсивностей рефлексов. Б. Звягин

14493. **Электронографическое исследование структуры тонких слоев сульфида, селенида и теллурида кадмия. Семилетов С. А.**, Кристаллография, 1956, 1, № 3, 306—310

По точечным электронограммам, полученным от пленок CdS, CdSe и CdTe, установлены различные типы ориентации кристалликов этих соединений относительно подложки: кристаллов NaCl и слюды. Во всех исследованных образцах наблюдалось присутствие кристаллов обеих (кубич. и гексагон.) модификаций рассматриваемых в-в, что объясняется малой разницей энергий решеток этих модификаций. Рассмотрен вопрос о возможности однозначного индицирования точечных электронограмм в случае, когда образец состоит из смеси кристаллов со структурой типа вюрцита и сфалерита с точным соотношением периодов решеток. С. Семилетов

14494. **Уточнение строения группы NH_4 в структуре хлористого аммония. Стасова М. М., Вайнштейн Б. К.**, Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 18—24

Электронографически исследованы поликристаллич. пленки NH_4Cl, полученные сублимацией на воздухе на целлулоидную подложку. Электронограммы микрофотометрировались на самозаписывающем микрофотометре МФ-4. Методом ряда Фурье-потенциала (проекции на (100) и сечения на (110)) определено положение атомов H в NH_4Cl при комнатной т-ре и уточнено построением разностного синтеза $(F_0 - F_N)$. Атомы H располагаются на линиях N — Cl, образуя тетраэдр вокруг атома N, и статистически занимают 8-кратное положение в ф. гр. O_h^1. Расстояние N — H равно 0,98±0,04 А. Тепловое движение атомов H происходит главным образом перпендикулярно к линии N — H. $R = 0{,}152$ с учетом нулевых рефлексов, $2 > B \ngtr 1$. Положение пика потенциала от атома H совпадает в пределах ошибки опыта с нейтронографич. данными, дающими положение ядра (Levy H. A., Peterson S. W., Phys. Rev., 1952, 86, 766—770). В. Глазков

14495. **Электронномикроскопические наблюдения над осаждением дзета-фазы в сплаве алюминий-4% меди. Лангер** (Electron-microscopic observations on the precipitation of the theta phase in an aluminium-4% copper alloy. Langer E.), J. Inst. Metals, 1956, 84, № 12, 471—472 (англ.)

14496. **Закон межатомного взаимодействия и уравнение состояния твердых тел. Даял, Шарма** (Inter-atomic force law and equation of state of solids. Dayal B., Sharma R. S.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 12, 1049—1053 (англ.)

На основе эксперим. значений теплоемкости C_v, коэфф. теплового расширения и сжимаемости (при абс. нуле) может быть вычислена константа Грюнайзена γ. С ее помощью можно найти ту часть p_2 полного давления твердого тела, которая обусловлена тепловыми колебаниями решетки. Если при этом используются значения объема твердого тела при $p = 0$, то полученные $p_2 = -p_1$, где p_1 — статич. часть давления $(p = p_1 + p_2)$, соответствующая решетке при абс. нуле. Значения p_1 сравниваются с теми, которые дает ур-ние состояния Фюрта (Fürth R., Proc. Roy. Soc., 1945, **A183**, 87). Последнее было получено на основе приближенного закона межатомного взаимодействия, который содержит только два степенных члена (с противоположными знаками). Найденные значения p_1 позволяют уточнить показатели степени в этом законе. Численные расчеты произведены для Al, Ag, Cu, Au, Pt, Pb, Mo, W. Ш. Коган

14497. **Скорость сходимости ряда Маделунга в методе Берто. Темплтон** (Rate of convergence of Madelung series by the method of Bertaut. Templeton

David H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1629—1630 (англ.)

Найдена ф-ла для поправки ΔA на обрыв ряда при вычислении константы Маделунга A методом Берто (Bertaut F., J. phys. et radium, 1952, **13**, 499). Приведена таблица поправок. В. Глазков

14498. **Предсказание констант Маделунга. Темплтон** (Prediction of Madelung constants. Templeton David H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1826—1829 (англ.)

Константы Маделунга как простых, так и комплексных солей могут быть приведены к единой шкале «приведенных констант Маделунга», определяемых как $\alpha = -2A(R_0) / z_a z_c n$ (1), где $A(R_0)$ — константа Маделунга с ближайшим расстоянием между соседними атомами R_0, выбранным в качестве единицы расстояния; z_a и z_c — число зарядов аниона и катиона, n — число атомов в стехиометрич. единице («молекуле»). Для сложных структур $\alpha = 2A(R_0) / \Sigma z^2$ (2), причем суммирование включает n атомов. Для бинарных солей оба ур-ния эквивалентны. α вычисляется из эмпирич. ур-ния $\alpha = 1{,}89 - 1{,}00 / m$ (3), где m — средний геометрич. мол. вес (РЖХим, 1954, 40900; см. пред. реф.). Если ближайшее расстояние между соседними различными ионами одно и то же, то предсказанная по ур-нию (3) приведенная константа Маделунга довольно хорошо совпадает с рассчитанной (в 7 случаях расхождение $< 2\%$). Когда ближайшие соседние различные атомы находятся на различном расстоянии, вычисляют $\alpha_m = \alpha R_m / R_0$, где R_m — некоторое среднее ближайшее расстояние. Здесь в 12 случаях точность $\sim 3{,}8\%$ и в наихудшем случае $\sim 10\%$. Эмпирич. ур-ние обосновано теоретически. В. Васильев

14499. **Единое статистическое исследование валентных электронов в металлах. Тейс** (Einheitliche statistische Behandlung der Valenzelektronen in Metallen. Theis W. R.), Z. Phys., 1955, **142**, № 5, 511—517 (нем.)

На основе статистич. метода и модели сферич. ячеек Вигнера — Зейца получена зависимость электронной плотности в металлич. Al от давления. Валентные электроны и электроны атомных остатков рассматриваются раздельно. Основная особенность полученных результатов состоит в том, что они применимы не только при высоких, но и при низких давлениях. Ш. Коган

14500. **Метод Хартри — Фока для взаимодействия электронных и фононных волн в металле. 1. Адиабатический потенциал колебаний решетки многовалентного металлла. 2. Неадиабатическое приближение и влияние поправок. Тодани** (金屬電子-格子波の相互作用に對する *Hartree-Fock method*. I. 多價金屬の格子振動の斷熱ポテンシヤル. II. 非斷熱近似及び *correlation* の影響. 戸谷富之), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 99, 17—32, 33—51 (япон.)

14501. **О рассеянии электронов проводимости колебаниями решетки в полярных кристаллах. II. Морита, Хориэ, Хасэгава** (On the scattering of conduction electrons due to lattice vibrations in polar crystals. II. Morita Akira, Horie Chûji, Hasegawa Kazu), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, **38**, № 3, 157—170 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 46202.

14502. **Значение работ по действию излучения на твердые тела. Бонфильоли, Коэн, Мальвано, Трибуно, Мусса** (Interesse dello studio dell' effetto della radiazione sui materiali solidi. Bonfiglioli Guido, Coen Ernesto, Malvano Renato, Tribuno Carlo, Mussa Carlo), Ricerca scient., 1955, **25**, № 11, 3011—3024 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор современного состояния вопроса о радиационных нарушениях в твердых телах. Библ. 54 назв. Э. Гилинская

14503. **Структурное состояние в Cu_2O, аналогичное состоянию полигонизации металлов. Коллонг** (Sur l'apparition dans l'oxyde de cuivre Cu_2O d'un état structural analogue á l'état polygonisé des métaux. Collongues Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 2006—2008 (франц.)

Образцы Cu_2O толщиной 200 μ получали окислением Cu на воздухе при 850°, электрополировали в ванне состава 26% H_3PO_4 + 74% глицерина и слабо протравливали. При наблюдении образцов под микроскопом обнаружены субзерна, контуры которых резко отличались от истинных границ зерен. Границы субзерен выявляются как фигуры коррозии. Полировка и хим. травление выявляют лишь границы зерен и не выявляют их субструктуры. Обнаружена вытянутость пятен лауэграммы. Различия в ориентации субзерен внутри каждого кристалла порядка нескольких минут. Г. Гольдер

14504. **Дислокации, вызванные флюктуациями состава в сплавах Ge-Si. Госс, Бенсон, Пфанн** (Dislocations at compositional fluctuations in germanium-silicon alloys. Goss A. J., Benson K. E., Pfann W. G.), Acta metallurgica, 1956, **4**, № 3, 332—333 (англ.)

Необычные дислокации в виде множества полос параллельных поверхности раздела кристалл — расплав, наблюдались при выращивании монокристаллов Ge-сплавов. Дислокации наблюдались на травленой в СР - 4 (РЖФиз. 1954, 2750) поверхности кристаллов Ge + 6 ат.% Si, Ge + 0,2 ат.% Sn, Ge + 0,2 ат.% В и не наблюдались в кристаллах Ge или Si, содержащих $< 10^{-4}$ ат. % примеси. Флюктуации конц-ии примеси вызывают флюктуации параметра решетки. Дислокации возникают потому, что они снижают энергию упругой деформации соседних слоев с разными параметрами. Оценена линейная плотность дислокаций при различных колебаниях конц-ии примеси вблизи поверхности выращиваемого кристалла. А. Хейнман

14505. **Энергия дислокаций в NaCl. Хантингтон, Дикки, Томсон** (Dislocation energies in NaCl. Huntington H. B., Dickey J. E., Thomson Robb), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1117—1128 (англ.)

Вычислена энергия линейных и винтовых дислокаций в кристалле NaCl. Расчеты произведены для нескольких кристаллографич. плоскостей и направлений в них, наиболее важных для пластич. деформации NaCl. Полная энергия дислокации складывается из энергии ее центральной части, для расчета которой неприменимы ф-лы теории упругости, и упругой энергии областей, удаленных от центральной части кристалла. При вычислении энергии центральной части используется борн — майеровская модель взаимодействия ионов. Выяснены причины, по которым скольжение происходит в плоскостях (110), а не в плотноупакованных плоскостях (100). Ш. Коган

14506. **Плотности и дефекты решеток монокристаллов. Смакула, Калнайс, Силс** (Densities and imperfections of single crystals. Smakula A., Kalnajs J., Sils V.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1747—1750 (англ.)

Плотности Si, Al, CaF_2, CsJ, Ge, TlCl, TlBr и SiO_2 (кварц) определены на основе рентгенографич. измерений параметров решетки (D_I) и путем прецизионного гидростатич. взвешивания крупных монокристаллов (D_{II}). Наилучшее согласие между D_I и D_{II} получено при использовании для расчета D_I масс-спектроскопич. значений молекулярных весов, а не значений, даваемых

международными таблицами. Путем сравнения D_I и D_{II} для Si, Al, CaF_2 и Ge, кристаллы которых наиболее совершенны, для числа Авогадро получено $N_A = 6{,}02368 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ (хим. шкала). С помощью этого значения N_A и масс-спектроскопич. мол. весов получены следующие значения D_I и D_{II} при 25°: Si 2,32901; 2,32902; Al 2,69802; 2,69801; CaF_2 3,17935; 3,17934; CsJ 4,52599; 4,52593; Ge 5,32674; 5,32673; TlCl 7,01859; 7,01829; TlBr 7,45322, 7,45292, кварц 2,64842; 2,64845. Ш. Коган

14507. Примесные уровни в кристаллах (водородная модель). Кюри (Niveaux d'impureté dans les cristaux (modèle hydrogénoïde). Curie Daniel), J. phys. et radium, 1956, 17, № 1, 16—20 (франц.)

Цель работы — обобщение водородной модели донора в полярном кристалле на случай анизотропии эффективной массы. Диэлектрич. проницаемости — оптическая ε_∞ и статическая ε_0 — считаются изотропными. Используется вариационный метод. Волновая функция электрона отыскивается в таком виде, чтобы поверхностями одинаковой электронной плотности были эллипсоиды. Отношения полуосей этих эллипсоидов — вариационные параметры, определяемые из условия минимальности энергии E термич. ионизации донора. Получены выражения для E и для энергии оптич. ионизации. Взаимодействие электрона с поляризованной решеткой учитывается введением эффективной диэлектрич. проницаемости, которая определяется равенством: $1/\varepsilon_{(эфф.)} = (5/16\,\varepsilon_\infty) + (11/16\,\varepsilon_0)$. Ш. Коган

14508. Структура твердых тел и дипольное поглощение органических соединений (камфоры и ее производных) в герцевой области спектра. Фрейман (Structure des solides et absorption dipolaire hertzienne des composés organiques: camphre et dérivés. Freymann Marie, m-me), J. phys. et radium, 1956, 17, № 4, 326—329 (франц.)

Измерены диэлектрич. проницаемость ε и коэфф. потерь ε' (т. е. поглощение) природной (I) и синтетич. (II) камфоры в интервале т-р от $\sim 100°$ К до т-ры плавления на частотах ν 0,1—1000 *кгц* и 9560 *Мгц*. На километровых волнах I обнаруживает фазовое превращение (скачок ε) при 245° К, а II — при $\sim 205°$ К; II дает интенсивную полосу диэлектрич. поглощения (ПДП) (т. е. максимум ε' в координатах $\varepsilon' = f(T)$) с энергией активации $u = 0{,}98$ *эв*, а I дает весьма слабую ПДП с $u = 0{,}48$ (японская I) и 0,31 *эв* (китайская I). На частоте 9560 *Мгц* I и II дают одну и ту же широкую ПДП при 300° К. Изомер камфоры, фенхон (III) на низких ν (10 *кгц*) дает такую же, но в 10 раз более интенсивную ПДП, что и II. В смесях III + I, содержащих 20—6% III, интенсивность ПДП ($\nu = 10$ *кгц*) быстро уменьшается с уменьшением конц-ии III, а u изменяется от 1,35 *эв* для чистого III до 0,22 *эв* для I + 6% III. Т-ра фазового перехода III равна $\sim 180°$ К, а I + 9% III 205° К, т. е. как у II. Сделан вывод, что ПДП у I и II на низких ν обусловлены примесями III, а на высоких ν эти полосы принадлежат самой камфоре. Исследованы некоторые производные камфоры. Изоборнеол: фазовый переход при 277° К; имеются 3 ПДП с u 1,2; 0,60 и 0,47 *эв*. Фазовый переход приписан вращению полярных групп, а диэлектрич. поглощение III — электронным переходам между группами C = O и $C(CH_3)_2$. А. Хейнман

14509. Соотношение между ионной проводимостью и диффузией меченых ионов при миграции их по междуузлиям. Мак-Комби, Лидиард (Ratio of ionic conductivity to tracer diffusion in interstitiancy migration. McCombie C. W., Lidiard A. B.), Phys. Rev., 1956, 101, № 3, 1210—1211 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 4113.

14510. Электронномикроскопическое исследование тонких слоев сурьмы темнопольным методом. Стоянова И. Г., Докл. АН СССР, 1956, 106, № 3, 437—439

Рассмотрены условия получения темнопольного электронномикроскопич. изображения при наклоне осветительной системы и перемещении апертурной диафрагмы и показано, что интенсивные и резко ограниченные детали структуры удается наблюдать только у кристаллич. объектов. Эта особенность темнопольного изображения применена для определения характера структуры тонкой пленки Sb (0.5 $\gamma/см^2$), испаренной на коллодиевую подложку. Не представлялось возможным определить структуру отдельных частиц на светлопольном изображении, тогда как наличие светлых точек на темнопольном изображении свидетельствует, по мнению автора, о кристалличности слоя с миним. размером кристалликов 30—35 А. По электронограмме, состоящей из 4 диффузных колец, определен средний размер частиц, равный 70 А. Нагревание не изменяет характера светящихся точек, а лишь увеличивает интенсивность импульсов вследствие роста кристалликов, что подтверждается появлением большого числа тонких колец на электронограмме. Ю. Мошковский

14511. Самодиффузия тантала. Грузин П. Л., Мешков В. И., Пробл. металловед. и физ. металлов, сб. 4, 1955, 570—573

См. РЖХим, 1956, 15394.

14512. Межкристаллитная и объемная диффузия марганца в железо. Казарновский Д. С., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 7, 94—102

При 1100—1200° изучен характер фронтальной диффузии Mn в Fe двух сортов: обычное и опытное, более чистое. Диффузия Mn в обычное Fe идет ровным фронтом, параллельно поверхности образца; в опытном же Fe диффузия происходит преимущественно по границам зерен. Автор объясняет это явление тем, что примеси, присутствующие в обычном Fe, являются поверхностноактивными по отношению к нему и тем самым препятствуют адсорбции диффундирующего Mn. Е. Иванов

14513. Соотношение между фактором частоты и энергией активации для диффузии в твердых растворах. Суэйлин (Correlation between frequency factor and activation energy for solute diffusion. Swalin R. A.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 5, 554—555 (англ.)

На основе теории диффузии в твердом теле (РЖХим, 1955, 39582) получено соотношение между параметрами диффузии Q и D_0 для случая твердых р-ров на основе Ag и Ni. Ур-ние для $d \lg D_0 / dQ$ отличается от полученных ранее для твердых р-ров в Ag и в Ni тем, что в нем исключается фактор валентности, который в случае Ni выбрать затруднительно. С помощью нового ур-ния вычислены значения $d \lg D_0 / dQ$, равные $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ и $8{,}6 \cdot 10^{-5}$ для диффузии в твердых р-рах на основе Ni и Ag соответственно. Значения, полученные из опытов по диффузии Ti, Al, Mn, W в Ni и Sb, Sn, In, Cd в Ag, равны соответственно $27 \cdot 10^{-5}$ и $13 \cdot 10^{-5}$. Между $\lg D_0$ и Q наблюдается линейная зависимость. Ю. Корнев

14514. Влияние направления диффузии на коэффициент диффузии и на концентрацию атомных вакансий в α-латунях. Аккари (Influence de sens de diffusion sur le coefficient de diffusion et sur la concentration des lacunes dans les laitons α. Accary André), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 17, 2140—2142 (франц.)

Коэффициент диффузии Zn в α-латуни измерен следующим способом. Образцы α-латуни нагревались вместе с латунными опилками (с другой конц-ией Zn) в запаянной откачанной трубке. Zn испарялся с поверхности, более богатой Zn, и конденсировался на поверхности,

менее богатой им. Если Δm — изменение массы образцов в расчете на единицу их поверхности, Δc — разность начальных конц-ий Zn соответственно в образцах и в опилках, t — продолжительность диффузии, то коэфф. диффузии $D = (\pi / 4t)(\Delta m / \Delta c)^2$. Оказалось, что при удалении Zn из образцов D в ~ 5 раз больше (при 780°), чем при обогащении их цинком. Объяснение состоит в следующем. Zn диффундирует в образцах, как известно, в ~ 5 раз быстрее, чем Cu. Поэтому при удалении Zn конц-ия атомных вакансий значительно больше равновесной. В случае диффузии с обогащением образцов цинком атомные вакансии непрерывно заполняются и их кон-ция становится ниже равновесной. Ш. Коган

14515. **Дилатометрическое исследование феррита самария и магнитные превращения в ферритах редких земель. Гио-Гийен, Ваше** (Analyse thermique dilatométrique du ferrite de samarium et transitions magnétiques des ferrites de terres rares. Guiot-Guillain Georges S., Wache Xavier), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 6, 550—552 (франц.)

Исследовано тепловое расширение $Fe_2O_3 \cdot Sm_2O_3$. Единственная аномалия имеет место при 405°, т. е. при т-ре второго магнитного превращения. Низкотемпературное магнитное превращение при 295° не сопровождается изменением хода теплового расширения. По-видимому, при этой т-ре подрешетки феррита, образованные ионами железа и ионами редкоземельного металла, становятся независимыми одна от другой. Ш. Коган

14516. **К теории температурной зависимости показателя преломления гомеополярных кристаллов. Антончик** (K teorii teplotní závislosti indexu lomu u homeopolarnich krystalů. Antončík Emil), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 3, 242—249 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 3, 209—216 (англ.; рез. русс.)

В рамках теории Крамерса — Гейзенберга получена температурная зависимость показателя преломления и диэлектрич. проницаемости гомеополярных кристаллов с решеткой типа алмаза. А. Хейнман

14517. **Новое уравнение, связывающее показатель преломления и плотность. Аллен** (A new equation relating index of refraction and specific gravity. Allen Robert D.), Amer. Mineralogist., 1956, **41**, № 3-4, 245—247. Discuss. 247—257 (англ.)

Исходя из предположения, что светопреломляющая способность кристаллич. в-в пропорциональна объему их оптич. индикатрисс, предложена новая ф-ла уд. рефракции: $\kappa = n_g n_m n_p / \rho$ (1). На примерах 12 групп полиморфных соединений показано, что k различных модификаций постоянна в пределах нескольких процентов, причем в случаях Al_2O_3, SiO_2, $CaCO_3$, Al_2SiO_5 и $NaAlSiO_4$ ф-ла (1) имеет даже преимущества перед классич. ур-ниями Лоренц-Лорентца и Глэдстона—Дэйла. Ф-ла (1) дает удовлетворительное совпадение между κ для модификаций $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, ZnS и Na_2SO_4 и сильные расхождения между k модификаций TiO_2, As_2O_3 и Sb_2O_3. Последнее указывает, что рефракция является столь же структурным, как и аддитивным свойством. Это проверено на 26 кислородсодержащих соединениях. Последнее обстоятельство может быть использовано для вычисления средних показателей преломления кристаллич. в-в. С. Бацанов

14518. **Кривые спектрального поглощения и другие физические константы природных слюд. Грум-Гржимайло С. В., Аникина Л. И., Белова Е. Н., Толстихина К. И.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1955, № 9, 90—119

Получены кривые спектрального поглощения в области 220—1200 $m\mu$ для ~ 50 природных слюд различных месторождений СССР — мусковитов, биотитов и флогопитов. Приведены таблицы элементов, входящих в состав слюд, и параметров их кристаллич. решеток. Произведены хим. и спектральный анализы. Измерены коэфф. поглощения k листочков слюд толщиной 0,01 *мм* и более. Наблюдается два типа кривых поглощения: одни кривые падают в направлении от УФ-части спектра до 860 $m\mu$, а в ИК-части до 1200 $m\mu$ идут почти параллельно оси абсцисс, другие падают от УФ-части до 1200 $m\mu$ и имеют два широких максимума поглощения при 700 и 900 $m\mu$. У некоторых мусковитов наблюдается широкий максимум в области 540—570 $m\mu$. Природа широких максимумов не выяснена. Мусковиты в УФ-области более прозрачны, чем флогопиты, а последние более, чем биотиты. Спектры поглощения слюд зависят от параметров решетки. Приведена таблица физ. констант слюд. Между этими константами, с одной стороны, и k, прозрачностью в УФ-области и кол-вом Fe, с другой, зависимость отсутствует. А. Хейнман

14519. **Теория температурного смещения кривой поглощения неполярных кристаллов. Антончик** (On the theory of temperature shift of the absorption curve in non-polar crystals. Antončík Emil), Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 4, 449—462 (англ.; рез. русс.), Českosl. časop. fys., 1955, **5**, № 4, 367—378 (чеш.)

На основе предположения, что валентные электроны или электроны проводимости движутся в периодич. потенциальном поле ионов, колеблющихся вокруг положений равновесия, выведено приближенное ур-ние для температурной зависимости положения длинноволнового края кривой оптич. поглощения неполярных кристаллов с решеткой типа алмаза или ZnS. Способом, аналогичным исследованию температурной зависимости интенсивности максимумов Лауэ-Брэгга на рентгенограммах, показано, что температурная зависимость края поглощения имеет квадратич. характер при низких т-рах, линейный при средних и экспоненциальный при высоких т-рах. Результаты теоретич. расчетов для алмаза, Si и Ge согласуются с опытом. А. Хейнман

14520. **Спектры поглощения и излучения экситонов в кристалле селенистого кадмия. Гросс Е. Ф., Соболев В. В.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1622—1624

В спектре поглощения монокристаллич. пластинок CdSe толщиной 10—30 μ при 4,2° К около края основного поглощения в области 6653—6800 А наблюдается много четких линий и полос, приписанных возбуждению экситона. Так же, как у CdS, сильные линии и полосы расположены с коротковолновой стороны края основного поглощения, а слабые линии и полосы — с длинноволновой стороны. Так же, как у CdS, в спектре люминесценции CdSe при 77,3° К наблюдается группа равноотстоящих ($\Delta\nu = 182\ см^{-1}$) довольно узких полос, аналогичных полосам «зеленой» люминесценции CdS, а также группа линий, аналогичных «голубой» люминесценции CdS. Длины волн центров двух коротковолновых полос излучения λ 6811 и 6837А при 77,3°К, приведенные к т-ре 4,2° К, λ 6740 и 6766 А, совпадают с двумя сильными линиями поглощения, λ 6733 и 6753 А. Эти полосы приписаны излучению экситона при его аннигиляции. Как и в случае CdS, линии и полосы излучения и поглощения CdSe поляризованы различно. А. Хейнман

14521. ***F*-центры в ионных кристаллах. Ото** (Les centres F dans les cristaux ioniques. Hautot A.), Ind. chim. belge, 1956, **21**, № 5, 439—448 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Обзор. Библ. 2 назв. А. Хейнман

14522. **Исследование ИК-поглощения воды в кристалле $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Друар** (Étude infrarouge sur l'eau dans le cristal SO_4Li_2,H_2O. Drouard Éli-

s a b e t h), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 17, 1700—1702 (франц.)

В ИК-спектре поглощения найдено 5 полос: 3200, 3300, 3440—3490, 3525—3545, 3600—3620 *см*$^{-1}$, хорошо совпадающих с линиями в спектре комб. расс. (РЖХим, 1954, 49434): 3210, 3320, 3450, 3535, 3620 *см*$^{-1}$, где линия с $\nu_1 = 3450$ *см*$^{-1}$ симметрична, а линия с $\nu_3 = 3535$ или 3620 *см*$^{-1}$ антисимметричны. Частота ν_1 имеет результирующий момент, параллельный внутренней биссектрисе молекулы H_2O, а частота ν_3 имеет результирующий момент, параллельный ее внешней биссектрисе. Координаты направления внутренней биссектрисы: $x_1 = -1$, y_1 мало, $z_1 = 1$; для внешней биссектрисы можно получить два значения в зависимости от того, для какой частоты выбрано предельное положение: для 3610 или 3535 *см*$^{-1}$. Полагая $|y_1| = {}^1/_2$ и угол $H - O - H = 109°$, автор вычислил величины направляющих косинусов, определяющих положение связи OH в пространстве в четырех вариантах и величины направляющих косинусов внешней и внутренней биссектрис в двух вариантах. Сравнивая полученные данные с результатами непосредственных измерений ИК-спектра, автор считает более верными следующие значения направляющих косинусов: для первой связи OH: — 0,479; 0,562; 0,674; для второй связи OH: —0,295; —0,950; 0,100. Гипотеза автора противоречит данным, полученным из ядерного магнитного резонанса. О. Юрьева

14523. Окрашивание сенсибилизированных кристаллов KBr, KBr-Ag и KCl рентгеновскими лучами различной энергии. Л ё й ц (Röntgenverfärbung sensibilisierter KBr-, KBr(Ag)-und KCl-Kristalle bei verschiedenen Quantenenergien. L e u t z H e i n r i c h), Z. Phys., 1956, **145**, № 4, 412—420 (нем.)

Кристаллы KBr, KBr-Ag и KCl, сенсибилизированные примесью KH (10^{17} *U*-центров в 1 *см*^{3}), окрашивали рентгеновскими лучами (дозы до 200 *рентген* при мощности дозы 0,8—5,9 *рентген/мин.*). Определялась зависимость интенсивности *F*-полосы от дозы и напряжения на рентгеновской трубке *V*. Окрашивание KCl + KH пропорционально дозе. В исследованных пределах (максим. конц-ия *F*-центров $5 \cdot 10^{15}$ *см*$^{-3}$) не наблюдается насыщения. В начале окрашивания кристаллов KBr + KH и KBr - Ag + KH конц-ия *F*-центров возрастает линейно с величиной дозы, но при конц-ии *F*-центров $1{,}2 \cdot 10^{16}$ *см*$^{-3}$ наблюдается насыщение. В KBr-Ag число *F*-центров, возникающих при рентгенизации, в 1,8 раз больше, чем в KBr (при одинаковых дозах и *V* 75 *кв*). Во всех случаях с увеличением энергии кванта рентгеновского излучения уменьшается энергия, затрачиваемая на образование 1 *F*-центра. При *V* 75 *кв* она равна для KBr 73 *эв*, для KBr-Ag 42 *эв*. А. Хейнман

14524. Исправления к статье: П р а й м а к, Д е л б е к, Ю с т е р «Исследование расширения облученных щелочногалоидных кристаллов методом фотоупругости» (Erratum. P r i m a k W., D e l b e c q C. J., Y u s t e r P. H.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 6, 1688—1689 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 31774.

14525. Расширение кристаллов хлористого кальция и хлористого натрия в результате слабой рентгенизации. Л и н ь Л а н ь - и н (Expansion of potassium and sodium chloride crystals due to x-ray irradiation of weak intensities. L i n L a n - Y i n g), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 968—974 (англ.)

С помощью емкостного дилатометра (чувствительность 10^{-8} *см*) измерено линейное расширение монокристаллов NaCl и KCl в результате рентгенизации в атмосфере воздуха и He. Удлинение образцов NaCl начинается через $^1/_2$ часа, а KCl — через 20 мин. после начала облучения и продолжается еще ~6 мин. после прекращения облучения. Пластич. деформация кристаллов затрудняет удлинение. Конц-ия n_0 *F*-центров, определенная оптич. способом, не превышала 10^{17} *см*$^{-3}$. Во всех случаях относительное удлинение $\Delta l / l \approx n_0 (d^3 / 12)$, где *d* — параметр решетки. С этой зависимостью согласуется следующая модель образования *F*-центров. Электроны, освобождаемые при облучении, сначала заполняют имеющиеся в кристалле вакантные анионные узлы. При дальнейшем облучении в решетке образуются спаренные вакантные анионные и катионные узлы (объем пары $d^3 / 4$), что и приводит к расширению кристалла (относительное объемное расширение как раз равно $n_0 d^3/4$). Парные вакансии образуются во всей массе кристалла, по-видимому, на границах блоков, у дислокаций и т. п. Ш. Коган

14526. Спектральное распределение энергии излучения ZnS-Ag и ZnCdS-Ag после термической обработки в вакууме. Б а к м а н, С о н е р, А л л е н (Spectral energy distribution curves of ZnS : Ag and ZnCdS : Ag after thermal vacuum treatment. B a c h m a n C. H., S a w n e r M. L., A l l e n Wm.). J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 2, 117—122 (англ.)

Получены спектральные кривые катодолюминесценции (КЛ) фосфóров ZnS-Ag и ZnCdS-Ag (53% CdS) после обработки экранов из этих фосфóров с нагрузками 2,5—9 *мг/см*^{2} в вакууме при 500—800° в течение 5—30 мин. для ZnS-Ag и при 300—700° в течение 5—30 мин. для ZnCdS-Ag. У ZnS-Ag наблюдается появление новой полосы (5380 A) при 600° и еще одной (5140 A) при 700°. После прогрева при < 500° цвет и интенсивность КЛ изменяются мало. Интенсивность КЛ ZnCdS-Ag сильно падает после прогрева в вакууме уже при 300°, но существенные изменения в спектральном составе и сдвиг излучения в область коротких волн появляются только после 30 мин. прогрева при 700°. Полоса 5140 A в ZnS-Ag приписана активации цинком в междоузлиях; полоса 5380 A — вакансиям серы. Изменение в спектральном составе излучения ZnCdS-=Ag после длительного прогрева при 700° объясняется большей летучестью Cd по сравнению с Zn. Фосфóр ZnS - Ag после термич. обработки в вакууме приобретает электролюминесцентные свойства. Я. Зингерман

14527. Органофосфоры с соединениями металлов в качестве оснований. I, II. Кристаллы солей металлов в качестве оснований и влияние ионов металлов на цвет фосфоресценции. И в а к и (金屬化合物を基體とする有機燐光體の研究.第1,2報.燐光基體能を持つ金屬鹽結晶及ひ燐光色調に及ぼす金屬イオンの影響について.岩城良次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 524—530; 1955, **76**, № 6, 605—610 (япон.)

I. Исследована фосфоресценция твердых р-ров 24 красителей различных классов в 150 различных солях металлов. Азокрасители не фосфоресцируют. Метабораты являются хорошими основаниями для трифенилметановых, дифенилметановых и акридиновых красителей. Хлориды и нитраты пригодны для ксантеновых красителей. В кристаллах солей Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+ и Hg^+ красители дают аномальный цвет свечения. Эта аномалия не обусловлена β-фосфоресценцией, так как продолжительность затухания зависит от т-ры даже на далеких стадиях. Она приписана влиянию р-рителя или образованию комплексов красителя с металлом. В случае органич. оснований аномальный цвет свечения вызывают Ag^+, Hg^{2+} и Pb^{2+} для акридиновых красителей и Sr^{2+}, Ag^+ и Pb^{2+} для кислых ксантеновых.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8057. M. Kubo.

II. Изучены металлич. соли (Ag^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ti^{4+}, Pb^{2+}) органич. к-т: щавелевой, малоновой, янтарной, винной, лимонной, бензойной, салициловой и фталевой. В качестве активаторов исследованы 17 красителей (акридиновые, ксантеновые, трифенилметановые, азиновые). Интенсивность фосфо-

ресценции определяется ионом металла, кислотным остатком и конц-ией красителя. Соли Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} обычно повышают интенсивность фосфоресценции. Интенсивность увеличивается также при частичном удалении кристаллизационной воды из соли. На цвет фосфоресценции активатора в основном влияет ион металла и слабее — кислотный радикал. Соли Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} сильно изменяют цвет фосфоресценции, а соли Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ti^{4+} действуют слабее. Изменение цвета фосфоресценции приписано р-ции между красителем и солью металла. В. Ермолаев

14528. **Кристаллофосфоры. Их получение и структура.** Вшесинская (Fosfory krystaliczne — wyrób i struktura. Wrzesińska Apolonia), Postępy fiz., 1956, **7**, № 3, 183—194 (польск.)

Обзор. Библ. 9 назв. А. Хейнман

14529. **Магнитные явления в фосфо́рах при освещении.** Хершбергер (Magnetic effects in phosphors under illumination. Hershberger W. D.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 168—169 (англ.)

Методом парамагнитного резонанса продолжено исследование (Leifer H. N., Hershberger W. D., Phys. Rev., 1952, **88**, 714) влияния освещения на парамагнетизм основного и возбужденного состояния активатора в фосфо́рах: гексаг. ZnS-Cu(0,3), куб. ZnS-Mn(0,01), ромбоэдрич. Zn_2SiO_4-Mn (1) куб. $ZnAl_2O_4$-Mn(0,002), куб. Mg_2TiO_4-Mn, тетраг. ZnF_2-Mn(0,04) при комнатной т-ре и т-ре жидкого воздуха. Установлено, что изменение магнитных свойств фосфоров при возбуждении связано не со спиновым резонансом, а с фотопроводимостью. Отмечается, что и предыдущие исследования (РЖХим, 1956, 35148; Johnson P. D., Williams F. E., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 435) не подтверждают гипотезу о том, что магнитная восприимчивость фосфо́ров при возбуждении изменяется вследствие изменения мультиплетности иона-активатора Mn^{2+}, у которого $3d$-оболочка частично заполнена. Полученные в этих работах данные могут быть объяснены явлением фотопроводимости. У. Копвиллем

14530. **О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита.** **Степанов И. В., Феофилов П. П.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 4, 615—618

Монокристаллы синтетич. CaF_2, активированного фторидами редких земель (TR: Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu; $\sim 10^{-4}$ *г/г*) дают 2 типа спектров люминесценции (Л), резко отличающихся по числу и положению линий. Тип II (аномальный) наблюдается в кристаллах, выращенных в восстановительных условиях (добавка к шихте 10^{-3} *г/г* графитового порошка). Тип I (нормальный) получается после прокалки готовых кристаллов в открытом тигле при 900—1000°. Спектры Л не зависят от λ возбуждения и не изменяются при затухании. Спектры поглощения кристаллов типа I и II различны. В кристалле могут сосуществовать центры обоих типов. Сделан вывод, что в обоих случаях TR присутствуют в виде ионов TR^{3+}, но спектры зависят от ближайшего окружения. Кристаллы типа I возникают в результате замещения ионом O^{2-} одного из 8 ионов F^-, окружающих TR^{3+}. Характер замещения для типа II не установлен. У природных кристаллов CaF_2, прокаленных в открытом тигле при 600—700°, возрастает яркость Л и появляются линии спектров типа II (Er, Dy) и I (Sm). Прокаливание при 900—1000° приводит ко второму изменению спектра: спектры всех TR становятся тождественными со спектром типа I синтетич. CaF_2-TR. А. Хейнман

14531. **Поляризационные спектры поглощения и флуоресценции кристаллического антрацена при 4° К: спектральное доказательство локализации экситонов.** Сидман (Polarized absorption and fluorescence spectra of crystalline anthracene at 4°K: spectral evidence for trapped excitons. Sidman Jerome W.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 96—101 (англ.)

Исследованы спектры кристаллов антрацена с развитой плоскостью (*ab*), выращенных из расплава между кварцевыми дисками. Известную серию полос спектра в области 25 400—30 000 $см^{-1}$ автор трактует как поглощение с образованием свободных экситонов. Отсутствующее при исследовании в поляризованном свете расщепление полос спектра объясняется случайным совпадением уровней двух зон свободного экситона. Исследование флуоресценции показало, что начало ее совпадает с некоторыми слабыми полосами поглощения, расположенными в более длинноволновой части спектра, чем первая полоса $\nu = 25\,400$ $см^{-1}$ основной серии поглощения. Флуоресценция частично деполяризована, в то время как соответствующие полосы поглощения наблюдены только в *b*-компоненте. Отмечается некоторое расхождение в положении слабых полос поглощения в различных исследованиях (Обреимов, Прихотько, Phys. Z. Sowjetunion, 1936, **9**, 48; РЖХим, 1956, 38686). Кроме того, на двух образцах наблюдены спектры флуоресценции, различающиеся своими начальными полосами и колебательной структурой. Этот разброс данных приписывается дислокациям в кристалле. Слабые полосы в *b*-компоненте спектра, расположенные в интервале 24 809—25 400 $см^{-1}$ и частично совпадающие с линиями флуоресценции, интерпретируются как переходы на уровни локализованного экситона, а их малая интенсивность связывается с невертикальностью переходов по принципу Франка — Кондона. Оценены интегралы, характеризующие возможность резонансной передачи энергии от молекулы к молекуле, и показано, что в кристалле антрацена может осуществляться локализация экситона. В. Броуде

14532. **Определение эффективных сечений захвата и рекомбинации термических электронов в фосфоре ZnS-Cu, Co.** **Сюй Сюй-юн.** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 2, 264—270

См. РЖХим, 1956, 28316

14533. **Возбуждение люминофоров активными газами.** Ханле, Нирман (Zur Anregung von Leuchtstoffen durch aktive Gase. Hanle W., Niermann H.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 5, 395—397 (нем.)

Исследована температурная зависимость люминесценции, возбужденной УФ-лучами, электронами и активным азотом, полученным в разрядной трубке при давл. 1—5 *мм* рт. ст. Люминесценция, возбуждаемая активным азотом, появляется, начиная с $\sim 100°$, и проходит через максимум при 200—300°. Она наблюдается у фосфо́ров, для которых при т-рах 300—400° еще не наступает полного тушения (Zn_2SiO_4 - Mn, ZnS-Mn, BN/C, ZnS - Cu). Напротив, ZnS - Ag, у которого наступает почти полное тушение выше 200°, активными газами не возбуждается. Арсенаты и германаты не возбуждаются активными газами, хотя при возбуждении УФ-лучами и электронами они интенсивно люминесцируют еще при т-рах $\sim 400°$. ZnO активными газами не возбуждается. Как правило, люминесценция не возбуждается активными газами при комнатных т-рах. Это объясняется существованием на поверхности адсорбированного газа, который препятствует переносу энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов активных газов, к люминофору. При нагревании газовая пленка удаляется. А. Хейнман

14534. **Термолюминесценция доломита и кальцита.** Льюис (The thermoluminescence of dolomite and calcite. Lewis D. R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 698—701 (англ.)

Кривые высвечивания образцов кальцита и доломита месторождения Хоникат Бенд, возбужденных при 20° γ-лучами Co^{60}, имеют три пика. Пик при наиболее низкой т-ре (120°) тем слабее, чем более доломитизиро-

ван кальцит. Логарифм отношения интенсивности пика при 240° к интенсивности пика при 120° является линейной функцией содержания доломита. Кривые высвечивания необлученных образцов доломита имеют только один пик при 310°, а образцов, содержащих 15% и более кальцита,— два пика при 310 и 240°. Предполагается, что пик при 240° связан с дефектами решетки, а не с ионами примесей. Природа максимума при 120° не установлена. А. Хейнман

14535. Некоторые вопросы люминесценции. Гарлик (Some aspects of luminescence. Garlick G. F. J.), Endeavour, 1956, **15**, № 59, 144—148, 172 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. А. Хейнман

14536. Сцинтилляции и люминесценция безактиваторного NaJ. Ван-Сайвер, Хофстадтер (Scintillations and luminescence in unactivated NaJ. Van Sciver W., Hofstadter R.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 1181 (англ.)

14537. В порядке дискуссии. По поводу статей Н. Риля и Г. Ортмана. Бундель А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1512—1514

Указаны ошибки, содержащиеся в работах Н. Риля и Г. Ортмана (РЖХим, 1956, 24934, 24935). По мнению автора, эти работы имеют качеств. характер и поэтому предложенные в них модели центров свечения не обоснованы. А. Хейнман

14538. Влияние примесей на свойства антимонида индия. Шмироус (Šmirous Karel), Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 4, 537—544 (русс.; рез. англ.)

См. РЖХим, 1956, 50029.

14539. Исследования физико-химических свойств пятиокиси ванадия. II. Критическая температура и механизм электропроводности. Кавагути (五酸化バナジウムの物理化學的性質について・第2報・電氣傳導度における臨界温度と電導機構について・河口武夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 94—96 (япон.)

Электропроводность σ кристаллов V_2O_5, полученных различными методами, измерена в интервале т-р 20—500° под давлением O_2 0,005—150 *мм* рт. ст. σ зависит от присутствия примесей, отличных от стехиометрич. избытка атомов V, и от давления O_2 сильнее, чем от условий получения. Выше крит. т-ры энергия активации проводимости уменьшается. Это объяснено на основе механизма, предложенного другими авторами (Nieboer B. R. A., Proc Phys. Soc., 1939, **51**, 575; Mott N. F., Gorney R. W., Electronic process in ionic crystals, Oxford, 1939). Часть I см. Рюсан, 1952, **5**, 79.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 10, 5571. M. Kubo

14540. Механизм электропроводности в твердых галогенидах цезия. Харпер, Мосс, Уббелоде (Electrical conductance mechanisms in solid caesium halides. Harpur W. W., Moss R. L., Ubbelohde A. R.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1189, 196—207 (англ.)

Для выяснения природы превращения *bcc* → *fcc* CsCl (I) при 469° измерена электропроводность σ галогенидов Cs. Найдено, что σ CsHal аномальна по сравнению с галогенидами других щел. металлов, так как: а) в ур-нии $\lg\sigma = \lg\sigma_0 - (E / RT)\,\sigma_0$ и E аномально малы: б) в области, предшествующей превращению *bcc* → *fcc*, у I не наблюдается резкого увеличения σ; E почти одинакова для обеих решеток I, а σ_0 для решетки *fcc* в 50 раз меньше, чем для *bcc*; в) измерение чисел переноса по методу Тубанда показало почти полное отсутствие переноса в-ва при прохождении тока через I. Эти данные, а также исследование зависимости $\lg\sigma = f(1/T)$ показывают, что в отличие от других MHal у CsHal преобладает электронная σ_1, а не ионная проводимость σ_2, особенно при низких т-рах. Для I $\sigma_1 = 1 \times \exp(-22{,}9 / RT)$ и $\sigma_2 = 3\cdot10^7 \exp(-51 / RT)$; для CsJ $\sigma_1 = 3\cdot10^4 \exp \times (-31{,}6 / RT)$ и $\sigma_2 = 10^{12} \exp(-44{,}7 / RT)$. Преобладание σ_1 объясняет результаты пункта в). Резкое падение σ_0 при превращении вызвано изменением σ_1. Ю. Третьяков

14541. Исследование сопротивления и термо-э.д.с., обусловленных примесями, растворенными в благородных металлах. Фаже-де-Кастельжо, Фридель (Étude de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique des impuretés dissoutes dans les métaux nobles. Faget de Casteljau P. de, Friedel J.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 27—32 (франц.)

Вычислены дополнительное сопротивление ($\Delta\rho$) и термо-э. д. с. (Δx) благородных металлов в зависимости от вида и конц-ии примесей. Принимается, что потенциал примеси, рассеивающий электроны р-рителя и обусловливающий $\Delta\rho$ и Δx, имеет вид ступенчатой сферич. потенциальной ямы с радиусом, равным радиусу атомной сферы. Вычислены волновые функции электронов, рассеиваемых потенциальными ямами различной глубины. Численный расчет произведен для Cu. $\Delta\rho$ зависит в основном от разности Z валентностей примеси и р-рителя, т. е. от величины заряда, экранирующего примесь. При $Z > 0$ (примеси Zn, Ga, Ge, As, Se) приблизительно $\Delta\rho \propto Z^2$, а Δx очень мала. При $Z = 0$ $\Delta\rho$ минимально и близко к нулю. В случае $Z < 0$ (это соответствует примеси переходных металлов) зависимость $\Delta\rho$ от $|Z|$ гораздо более сложна вследствие появления (под влиянием примеси) локальных d-уровней вблизи границы Ферми. Δx в этом случае достигает больших по абс. величине отрицательных значений. Ш. Коган

14542. Циклотронное поглощение в висмуте. Декстер, Лакс (Cyclotron absorption in bismuth. Dexter R. N., Lax Benjamin), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1216—1218 (англ.)

При т-рах вплоть до 1,3° K измерено микроволновое (23 000 *Мгц*) поглощение в монокристалле Bi в условиях, аналогичных циклотронному резонансу. Вследствие большого числа носителей поглощение (P) носит нерезонансный характер. Однако пики производной dP / dH (H — магнитное поле) позволяют найти эффективные массы m^* носителей. В поле, перпендикулярном поверхности образца и параллельном тригональной оси, $m^* = 0{,}018\,m_0$ и $0{,}58\,m_0$ (m_0 — масса электрона). В поле, параллельном поверхности образца, $m^* = 0{,}012\,m_0$, $0{,}03\,m_0$ и $0{,}055\,m_0$, а при промежуточных положениях поля $m^* = 0{,}02\,m_0$, $0{,}03\,m_0$ и $0{,}06\,m_0$. Из полученных результатов следует наличие в Bi целого ряда носителей тока с различными m^*. Ш. Коган

14543. Поглощение ультразвука в сверхпроводящем индии. Морс, Тамаркин, Бом (Ultrasonic attenuation in superconducting indium. Morse R. W., Tamarkin P., Bohm H.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 5, 1610—1611 (англ.)

Измерено поглощение продольных ультразвуковых волн (10 *Мгц*) в образцах поликристаллич. In при низких т-рах. В точке перехода в сверхпроводящее состояние поглощение падает скачком на ~40%, а затем с понижением т-ры убывает пропорционально T^3. Результаты интерпретируются на основе двухжидкостной модели. Взаимодействие нормальных электронов с деформациями решетки уменьшается скачком, как только в металле появляются сверхпроводящие электроны. Если поглощение в сверхпроводящем состоянии обусловлено одними лишь нормальными электронами, число которых убывает пропорционально T^4, то их средняя длина свободного пробега зависит от т-ры как T^{-1}. Ш. Коган

14544. Влияние примесей на электропроводность меди. I. Электропроводность чистой меди, ее максимальное значение и влияние на нее примесей. Павлек, Рейхель. II. Одновременное влияние нескольких металлических примесей и кислорода на электро-

проводность меди. Павлек, Фисман, Вендт (Der Einfluβ von Beimengungen auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer. I. Die elektrische Leitfähigkeit des reinen Kupfers, ihr Maximalwert und ihre Beeinflussung durch Beimengungen. Pawlek Franz, Reichel Karl. II. Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer durch mehrere metallische Verunreinigungen und durch Sauerstoff. Pawlek Franz, Vießmann Klaus, Wendt Helmut), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 6, 347—356; 357—363 (нем.; рез. англ.)

I. Обзор литературы по влиянию примесей на проводимость σ Cu. Измерена σ проволок из чистой (>99,999%) Cu, полученных спеканием порошка электролитич. Cu. Получено $\sigma=(59{,}5 \pm 0{,}15)$ *S м/мм²* при температурном коэфф. 0,00430 $град^{-1}$. Измеренная плотность (8,94 *г/см³*) совпадает с вычисленной из рентгенографич. данных (8,938 ± 0,005 *г/см³*). Между σ и конц-ией растворимых примесей наблюдается линейная зависимость. По литературным данным табулирована растворимость 49 элементов и показано ее распределение по периодической системе элементов. Библ. 117 назв.

II. Исследовано одновременное влияние нескольких примесей на σ Cu и установлено, что примеси не влияют одна на другую и их влияние на σ подчиняется правилу аддитивности. Если конц-ия примеси превосходит границу растворимости, то эта примесь влияет на другие примеси, и наоборот. Примесь кислорода окисляет бо́льшую часть металлич. примесей. А. Хейнман

14545. Аномалия химической реакционной способности некоторых сплавов в точке Кюри чистого ферромагнитного металла. Форестье, Нюри (Anomalie de réactivité chimique, dans certains alliages, au point de Curie du métal magnétogène pur. Forestier Hubert, Nury Georges), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1297—1299 (франц.)

Методом микротвердости измерены скорости: 1) цементации сплава Fe-Ni (29% Ni) вблизи т-ры Кюри чистого Ni (360°); 2) азотирования сплава Ni-Cu(50—50) вблизи той же т-ры; 3) цементации и азотирования сплава Fe-Cr (25% Cr, т-ра Кюри 590°) вблизи т-ры Кюри чистого Fe (760°). Во всех случаях скорость р-ции имеет заметный максимум при т-ре Кюри чистого ферромагнитного металла, хотя измерения магнитной восприимчивости не обнаружили примесей металлич. Ni и Fe, а физ. и физ-хим. методы не обнаружили каких-либо превращений. Ш. Коган

14546. Исправление к статье: Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т. «Свойства и структура тройных полупроводниковых систем. II. Электрические свойства и структура материалов в системах селенидов таллия, сурьмы и мышьяка», Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 14, после стр. 2597

К РЖХим, 1956, 38869. В статье и реферате (36-я строка от начала) вместо «вычисленные по lgσ/1/*T*» должно быть «вычисленные по λ(макс)/2». В. Г.

14547. Рост кристаллов. 1.2. Такаги (結晶の成長.1.2. 高木理逸), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1956, **25**, № 6, 229—233, № 7, 271—278 (япон.)

Обзор. Библ. 180 назв. А. Хейнман

14548. Образование Корунда и шпинелей из газовой фазы. Тимофеева В. А., Ямзин И. И., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 67—72

При проведении опытов по кристаллизации из расплавов смесей окислов и фторидов при высокой т-ре было обнаружено образование из газовой фазы в зависимости от состава шихты кристаллов корунда, $MgO \cdot Al_2O_3$, $ZnO \cdot Al_2O_3$, ZnO, $MnO \cdot Al_2O_3$, $ZnO \cdot Fe_2O_3$. Описывается форма кристаллов, приводятся значения показателей преломления и твердости. Исходные продукты тщательно обезвоживались, и авторы считают, что р-ции идут без участия воды в отличие от ранее высказанного предположения (Lacroix A., Bull. Soc. min., 1887, **10**, 157—158). Л. Ковба

14549. Синтез монокристаллов нитрида алюминия. Кон, Коттер, Поттер (Synthesis of aluminum nitride monocrystals. Kohn J. A., Cotter Perry G., Potter R. A.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3-4, 355—359 (англ.)

Кристаллы AlN (I) получены случайно при попытке пропитать глиноземом спеченный карбид WC-TiC-Co. Стержень карбида находился в порошке Al_2O_3 (100 меш) в горизонтально расположенном графитовом тигле, который нагревался до 2000° в печи сопротивления с угольной трубой в атмосфере He. Вскоре после достижения 2000° угольная труба, которая уже использовалась много часов, начала выгорать и т-ра резко возросла до 2100—2200°. При этом в трубу попал воздух и на внутренней стороне тигельной крышки выкристаллизовался I в виде бледно-голубых игольчатых шестигранных призм диам. ~0,03 *мм* и длиной 0,2—0,3 *мм*. Кристаллы идентифицированы рентгенографически, они имеют структуру вюртцита (B 4) с a 3,10±0,01, c 4,96₅±0,010A. Твердость по Моосу 5—5,5, уд. в. 3,24₇, показатели преломления $n_m = 2{,}13 \pm 0{,}02$ и $n_g = 2{,}20 \pm 0{,}02$. I устойчив к действию холодных и горячих 1—3 н. и конц. HCl, конц. HNO_3, 50%-ной HF и 1—3 н. NaOH, расплавленных NaOH и KOH. I медленно растворяется в расплавленной буре. А. Хейнман

14550. Получение больших кристаллов циркония и определение ориентации выделений гидрида циркония. Ланжерон, Лер (Sur la préparation de gros cristaux de zirconium et la détermination de l'orientation des précipités d'hydrure de zirconium. Langeron Jean-Paul, Lehr Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 2, 151—154 (франц.)

Большие кристаллы Zr (толщина ~1 *мм*, поверхность ~ 1 *см²*) получены продолжительным отжигом при максим. т-рах существования α-фазы образца, охлажденного (150 *град/час*) из области существования β-фазы. Электролитич. травление по Роту (Roth H. P., Metal, Progr., 1950, **58**, 709) выявляет частицы второй фазы, расположенные либо по границам зерен, либо внутри зерен в виде ориентированных пластин. Эта фаза, по мнению автора, является гидридом Zr. Последний растворяется в результате отжига при 400° и закалки и снова появляется после медленного охлаждения от 400°. Определялась ориентация выделений гидрида Zr. А. Хейнман

14551. Опыт выращивания кристаллов сегнетовой соли в присутствии гетероауксина. Савченко М. И., Тр. Одесск. ун-та, 1955, **145**, 55—58

Установлено, что гетероауксин (в кол-вах 0,5—100 *мг* на 100 *мл* р-ра) как сорастворитель не влияет на скорость роста и габитус кристаллов сегнетовой соли, полученных кристаллизацией из слабопересыщ. водн. р-ров без термостата. Все выращенные кристаллы имеют ту же форму, что и их затравки. Незначительные изменения внешней формы не могут быть объяснены влиянием гетероауксина. С. А.

14552. К вопросу искусственного выращивания кристаллов из водных растворов. Онищенко М. Я. (До питання штучного вирощування кристалів з водних розчинів. Онищенко М. Я.), Студ. наук. праці. Київськ. ун-ту, 1956, зб. 19, 47—65 (укр.)

Рассмотрены конструкция и принцип действия кристаллизатора планетарного типа. Теоретически рассмотрено влияние условий выращивания на габитус кристалла. Результаты расчетов проверены экспериментально на кристаллах $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. А. Хейнман

14553. Дисковидные кристаллы льда. Аракава (圓板狀の氷の結晶. 荒川淳), **科學**, Кагаку, 1955, **25**, № 6, 313 (япон.)

В развитие предыдущих исследований (Аракава, Хигути, Кагаку, 1951, **21**, 649) изучался под поляризационным микроскопом рост дисковидных кристаллов льда в переохлажд. воде. По методу Хигути (Доклад на 11-м заседании филиала Японского физ. о-ва на Хоккайдо, декабрь 1954) производилось травление кристаллов. Установлено, что кристаллы гексагон., одноосные, оптически положительны; основная ось кристалла перпендикулярна пластинке. Образование кристаллов такой формы объяснено центросимметричным испусканием тепла при кристаллизации. Л. Левин

14554. Изучение пересечения двойниковых прослоек в монокристаллах кальцита. Старцев В. И., Косевич В. М., Томенко Ю. С., Кристаллография, 1956, **1**, № 4, 425—428

14555. Изучение пересечения двойниковых прослоек в монокристаллах сурьмы, висмута и цинка. Старцев В. И., Косевич В. М., Томенко Ю. С., Кристаллография, 1956, **1**, № 4, 429—435

14556. Металлографические методы для высокоактивных образцов. Пфейл (Metallographic methods for highly active specimens. Pfeil P. C. L.), J. Inst. Metals, 1956, **84**, № 12, Bull. 108—110 (англ.)

14557. Механизм влияния малых добавок на образование текстур рекристаллизации металлов и сплавов. Лайнер Д. И., Крупникова Е. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 6, 693—694

14558. Наблюдение дислокаций в галогенидах серебра. I. Отожженные кристаллы. Кандзаки (Observation of dislocations in silver halides. Part I. Annealed crystals. Kanzaki Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 2, 120—126 (англ.)

Исследовано распределение фотолитич. частиц Ag и ямок хим. травления в отожженных кристаллах AgCl. Образцы получали из постепенно затвердевающего расплава, отжигали 2 часа при 420—430° и охлаждали до комнатной т-ры в течение 20 час. Частицы Ag создавали облучением светом λ 405 $m\mu$. Для травления использовался фотофиксаж. Обнаружено, что на поверхностях (100) частицы Ag образуются, а ямки травления не возникают; на поверхностях (110) имеет место обратное явление. Предполагается, что частицы Ag образуются при наличии дополнительного заряда на поверхности кристалла и что наблюденные картины соответствуют картинам распределения краевых дислокаций в кристаллах. Эти дислокации образуются, по-видимому, не только путем конденсации термич. вакансий при охлаждении кристаллов ниже $t_{(пл)}$, но и вследствие наличия дезориентации микрокристаллов, выросших из различных зародышей. Отсутствие ямок травления на поверхностях (100) объясняется миним. значением поверхностной энергии этих плоскостей. Н. Глики

14559Д. Исследование спектров поглощения и излучения щелочно-галоидных фосфоров, активированных оловом. Андрианов А. С. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Саратовск. ун-т, Саратов, 1956

См. также: Рентген. исслед. 14680, 14682, 14685, 14690, 14707, 14899, 15017, 15018, 15021, 15027, 15031, 15034, 15036, 15054, 15114, 15123, 15158, 15563, 15577, 15578, 16273, 16355, 16359, 16362; 4634Бх. Магнитный резонанс 14425. Фазовые превращения, полиморфизм 14666—14668, 14672, 14673, 14684, 15014. Термодинамика кристаллов 14614, 14615, 14665. Магнитные св-ва кристаллов 16358. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 14375, 14382, 14388, 14391, 14392, 14402, 14407, 14434, 14435, 15117, 15579. Рост кристаллов 14670, 14671, 16342, 16392. Природа хим. связи в кристаллах 14331, 14358, 14359. Приборы и оборудование 15986, 16004, 16006

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

14560. Рассеяние электронов в жидкости вследствие нарушения дальнего порядка. Губанов А. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 5, 862—872 (рез. англ.)

В развитие предложенной автором (РЖХим, 1956, 35216, 38904) зонной теории жидкости рассмотрено движение электронов в жидкости в декартовой системе координат. Предложены волновые функции нулевого приближения, аналогичные функциям Блоха для кристалла и удовлетворяющие ур-ниям, отличающимся от ур-ния Шредингера малыми членами. Вычислено рассеяние электронов в жидкости вследствие нарушения дальнего порядка в расположении атомов и получена зависимость соответствующей этому рассеянию длины свободного пробега электрона от его волнового числа в области малых чисел. В. Урбах

14561. Соотношение между объемом жидкости и ее внутренней энергией. Кинг, Стрикленд-Констабл (Relation between the volume of a liquid and its internal energy. King M. B., Strickland-Constable R. F.), Nature, 1956, **178**, № 4527, 275 (англ.)

Как было показано ранее (РЖХим, 1956, 35234), всякая адекватная теория жидкости должна приводить к приближенному равенству $EV = \text{const}$, где E — потенциальная энергия взаимодействия молекул жидкости, а V — ее мол. объем. Представление о жидкости как об однородной изотропной среде со средним расстоянием между молекулами l приводит к соотношению $EV^2 = \text{const}$ (Benson, J. Chem. Phys., 1947, **15**, 367). Показано, что дырочная теория жидкости приводит к соотношению $EV = {}^1/_2\, NZeV' = \text{const}$, где e — энергия взаимодействия пары молекул, находящихся на соседних местах, а V' — мол. объем заполненной, свободной от дырок решетки. Соображения относятся к простейшему случаю сферич. молекул простой жидкости. Н. Воронель

14562. Молекулярные постоянные и вязкость жидкостей. II. Луцкий А. Е., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1162—1172

Сравнением значений вязкости (η) в-в, молекулы которых различаются лишь некоторыми из своих свойств (изотопных, изопериодических) (часть 1 см. РЖХим, 1956, 12292) для нормальных жидкостей выведена зависимость: $(\eta)_{p,\,T} = m^{1/2}\alpha^{3/2}[A + B\mu]$ (1), где m — масса, α — поляризуемость, μ — дипольный момент молекул, A и B — функции форм (Ф) молекул. Эта зависимость объясняет характер измерения η в рядах соединений, отличающихся несколькими молекулярными постоянными: гомологических, изологических, замещенных и др. На основании (1) предложены критерии меж- и внутримолекулярной ассоциации молекул в жидкости. Для ассоциированных жидкостей дана зависимость: $(\eta(\text{ас}))_{p,\,T} = (zm)^{1/2}(z\alpha)^{3/2}[A + B\mu']$ (2), где z — число молекул в комплексе. Рассчитанные значения z совпадают с результатами рентгенографич. исследований. Показана принципиальная невозможность построения скольконибудь широко применимой аддитивной схемы для η жидкостей. Приводятся данные измерения η при 131 и 184° (или 172°) 34 замещенных (моно- и ди-) бензола. А. Луцкий

14563. Внутреннее давление в жидкости. Салчану (Presiunea internă la lichide. Sălceanu C.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara.

Ser. 1, 1955, 2, № 1-4, 87—90 (рум.; рез. русс., франц.)

На основе предыдущей работы автора (Phys. Chemie, 1940, **A187**, 170—174) из соображений размерности получена ф-ла $p = C [Nd / M]^{2/3} \beta^{-1/3}$, где p — внутреннее давление в жидкости, $[Nd / M]^{1/3}$ — число частиц на единицу длины (см. ссылку выше), β — сжимаемость и C — постоянная. Вычисленные по этой ф-ле p для ряда в-в представлены таблицей. А. Алмазов

14564. Температурная зависимость вязкости жидкостей. Иннес (Temperature dependence of viscosity of liquids. Innes K. Keith), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 817—818 (англ.)

Показано, что эксперим. данные о вязкости жидкостей хорошо описываются ф-лой $\eta = AT^n \exp(B / T)$, где A, B, n — константы. Для воды в интервале 10—200°; $n = 5$, $A = 5{,}109 \cdot 10^{-17}$, $B = 3337{,}7$; расхождение $< 1\%$ и ртути в интервале от — 20 до 340° $n = 1/4$, $A = 0{,}9827$, $B = 393{,}1$. Указывается, что удовлетворительный результат получается также для гептана (от — 62 до 90°; $n = 1$, $A = 1{,}850 \cdot 10^{-4}$, $B = 1266{,}7$) и метанола (от — 73 до 60°; $n = 0$, $A = 8{,}00 \cdot 10^{-2}$, $B = 1262{,}0$). Так как, в соответствии с представлениями Эйринга, $B = \Delta H^* / R$ и $AT^n \sim \exp(-\Delta S^* / R)$, где ΔH^* — теплота активации для течения, ΔS^* — энтропия активации, то из полученных значений следует, что для воды и метанола $\Delta S^* > 0$, а для ртути и гептана $\Delta S^* < 0$, причем для метанола и гептана ΔS^* малы. Результаты согласуются с моделью жидкой воды, предложенной ранее (Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 515). В. Урбах

14565. Некоторые новые взгляды на свойства жидких сред в электрическом поле. Ядов (Several new physical aspects of fluid media influenced by electric fields. Yadoff Oleg), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1956, **18**, № 7, 613—625 (англ.)

14566. К вопросу внутреннего поля в полярных жидкостях. Иманов Л. М., Мә'рузәләр АзәрбССР элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1956, **12**, № 8, 531—536 (рез. азерб.)

С целью уточнения теории диэлектрич. релаксации в полярных жидкостях Дебая среднее действующее на молекулу поле представлено в виде $E = E_1 + (4\pi / 3) I + E' + E''$, где E_1 — среднее макроскопич. поле, $I = I_0 + I_1$; I_0 — электрич. момент единицы объема, обусловленный поляризацией смещений; I_1 — электрич. момент единицы объема, обусловленный релаксационной поляризацией; E' и E'' — добавочные внутренние поля, обусловленные поляризациями смещений и ориентацией частиц, находящихся внутри сферы Лоренца. Предполагается, что $E' = \beta_0 I_0$ и $E'' = \beta I_1$. На основе известных теорий (Сканави Г. И. Физика диэлектриков. М., 1949) найдено $\beta_0 = -4\pi / 3 + 4\pi [9\varepsilon_0 - (\varepsilon_\infty + 2)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)] / (\varepsilon_\infty + 2) \cdot (2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_0 - 1)$ и $\beta = [4\pi (\varepsilon_\infty + 2)(\varepsilon_0 + 2)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty) - 27 \varepsilon_0] / 3 (\varepsilon_\infty + 2)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_0 - 1)$. Величина γ, соответствующая величине $(\varepsilon_0 + 2) / (\varepsilon_\infty + 2)$ теории Дебая, найдена равной $\gamma = [4\pi + \beta (\varepsilon_0 - 1)] / [4\pi + \beta_1 (\varepsilon_\infty - 1)]$, где $\beta_1 = 4\pi / 3 + \beta_0$. По этим ф-лам рассчитаны величины β_1, β и γ для спиртов алифатич. углеводородов: метилового, этилового, *н*-пропилового, изо-пропилового, *н*-бутилового, изо-бутилового и изо-амилового. Для всех этих в-в $\beta < 0$. Из расчетов следует, что для внутреннего поля имеет место уменьшение при переходе от метилового к изоамиловому спирту и сравнительно резкая частотная зависимость. А. Алмазов

14567. Метод приближенного расчета критического давления в жидкостях. Мориц (Közelítő eljárás folyadékok kritikus nyomásának kiszámítására. Móritz Péter), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 115—120 (венг.)

Указывается, что логарифм крит. давления жидкости складывается из величин, связанных с атомами или группами атомов. Подсчет крит. давления по этому правилу дает ошибку, не превышающую нескольких процентов. А. Алмазов

14568. Понятие межмолекулярных сил при столкновениях. Горинг, Гиршфельдер (Concept of intermolecular forces in collisions. Horing James F., Hirschfelder Joseph O.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 908—917 (англ.)

Указывается, что для поляризующихся молекул и молекул, в которых при столкновениях могут происходить электронные возбуждения, понятие межмолекулярных сил нуждается в уточнении, поскольку в процессе столкновения характер межмолекулярного взаимодействия может меняться. В «адиабатическом» приближении, т. е. при пренебрежении изменением внутреннего состояния молекул, решение ур-ния Шредингера может быть представлено в виде $\Theta_k = \Sigma_j \chi_{kj} (R) \Psi_j (r_a, r_b, R)$, где R относится к расстоянию между молекулами r_a и r_b к электронам с соответствующими собственными значениями. При «неадиабатичности» поправки к волновым функциям и собственным значениям могут быть, как показано, вычислены в рамках теории возмущений. Подробно рассмотрен случай сравнительно небольших относительных скоростей, обсуждается вид адиабатических и неадиабатических траекторий, получены ур-ния определяющие вероятность переходов в квантовомеханическом и адиабатическом приближениях. А. Алмазов

14569. Межмолекулярные силы в этане. Майерс (Intermolecular forces in ethane. Myers Vernon), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 924 (англ.)

Приводятся таблицы вторых вириальных коэфф. этана, рассчитанных для потенциалов $V = -(323 \cdot 10^{-12} / R^6 + 880 \cdot 10^{-12} R^8)$ *эрг*, $R > 4{,}0$ A; $V = \infty$, $R < 4{,}0$ A (R — расстояние в A) и $V = 6{,}65 \cdot 10^{-7} / R^{12} - (323 \cdot 10^{-12} / R^6 + 880 \cdot 10^{-12} / R^8)$ при т-рах 223; 283 и 343° K. Соответствующие отклонения от эксперим. данных (Lambert и др., Proc. Roy. Soc. (London), 1949, **A196**, 113) составляют 1,0; —0,9 и —1,4% в первом случае и 9,6; —0,9 и —15,6% — во втором. А. Алмазов

14570. Вязкость смесей газов при высоких температурах. Кенни, Сарджант, Тринг (The viscosity of mixtures of gases at high temperatures. Kenney M. J., Sarjant R. J., Thring M. W), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 9, 324—329 (англ.)

Методом наблюдения скорости падения давления газа в закрытом нагретом сосуде, соединенном с атмосферой капилляром, измерена вязкость смесей азота и двуокиси углерода до 900°C. Результаты удовлетворительно описываются теорией Сезерленда. Подробно изложены методика, позволяющая вплоть до 1000° C получать значения вязкости с точностью 2%, и теория эксперимента. А. Алмазов

14571. Вторые вириальные коэффициенты для газовых растворов. Заалишвили Ш. Д., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1891—1895

Обзор. Библ. 17 назв. А. Алмазов

14572. Определение поглощения ультразвука в жидкостях из наблюдения стационарного теплового состояния. Партхасаратхи, Матхур (Ultrasonic absorption in liquids from thermal steady states. Parthasarathy S., Mathur S. S.), Nature, 1956, **178**, № 4529, 378—379 (англ.)

Описан новый метод определения коэфф. поглощения ультразвука (УЗ). В исследуемой жидкости на пути мощного УЗ-луча располагается миниатюрный калориметр со слюдяными окошками для входа и выхода УЗ, наполненный также исследуемой жидкостью. В результате поглощения УЗ жидкость в калориметре нагревается; после достижения стационарного состоя-

ния с помощью термопары измеряется разность т-р между жидкостью в калориметре и окружающей его жидкостью. Повторяя подобное измерение при двух положениях калориметра, между которыми расстояние x, вычисляют коэфф. поглощения α по ф-ле $\alpha = (\ln \theta_1 - \ln\theta_2)/2x$, где θ_1 и θ_2 — соответствующие отклонения гальванометра, измеряющего термотоки. Приводятся результаты измерения α описанным способом в бензоле, CCl_4, амилацетате и ксилоле, хорошо согласующиеся с литературными данными. Воспроизводимость результатов $\pm 5\%$. Б. Кудрявцев

14573. **Температурная зависимость вязкости ожиженного азота при постоянной плотности. Жданова Н. Ф.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 1, 14—17

На вискозиметре, сконструированном Б. И. Веркиным и Н. С. Руденко (Ж. эксперим. и теор. физики, 1950, **20**, 523) исследовалась температурная зависимость вязкости ожиженного азота при его постоянной плотности. Измерения проводились в интервале плотностей ρ 0,38—0,86 *г/см³* и в интервале т-р от т-ры конденсации при заданной плотности до 300° К. Вязкость (текучесть) жидкого азота при постоянной ρ оказалась весьма сильно зависящей от т-ры. При $\rho > 2\rho$ (кр.) температурная зависимость вязкости описывается экспоненциальным законом вплоть до т-р, близких к T (кр.). Для жидкого азота при $\rho > 2\rho$ (кр.) $(\partial\varphi / \partial T)_\rho > 0$, а при $\rho < 2\rho$ (кр.) $(\partial\varphi / \partial T)_\varphi < 0$, где φ — текучесть. Предполагается, что изменение температурной зависимости вязкости с жидкостного типа на газовый связано с изменением механизма течения. А. Алмазов

14574. **Некоторые физические свойства чистого жидкого озона и смесей озон-кислород. Дженкинс, Ди-Паоло** (Some physical properties of pure liquid ozone and ozone-oxygen mixtures. Jenkins A. C., DiPaolo F. S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 296—301 (англ.)

Озон чистоты 99,995% получали описанным ранее способом (Jenkins A. C., Birdsall C. M., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1158). Двумя независимыми путями точка плавления озона найдена равной — 192,5+0,4° С. Поверхностное натяжение чистого озона (метод: Samuel Sugden J. Chem. Soc., 1921, **119**, 1483) при — 182,7° составляет 38,1 + 0,2 *дн/см*. Методом уравновешивания столбиков в U-образной трубке (Physical methods of organic chemistry A. Weissberger, editor, Interscience Publishers Inc. New York, 1949, vol. 1, part 1, p. 285) установлены следующие значения плотностей (в *г/см³*): 1,5727 ± 0,0004 при —182,9°, 1,5839± 0,001 при — 185,6° и 1,6130 ± 0,0004 при — 195,6°; последнее значение относится к переохлажденному состоянию. На видоизмененном вискозиметре Оствальда для вязкости озона получено (в *спуаз*) 15,6±0,2 при — 183,0° и 4,14 ± 0,5 для переохлажденного состояния при — 195,6°. Метод уравновешивания столбиков использован также для измерения плотности смеси озон—кислород; состав смесей определялся по давлению пара. Результаты с точностью 0,3% описываются ур-нием $1/d = 1/x_1 + 1/x_2$, где d — плотность смеси при некоторой т-ре, x_1 и x_2 — весовые конц-ии озона и кислорода при той же т-ре. Измерения вязкости смесей с точностью до 25% показали справедливость соотношения $\lg\eta = x_1 \lg\eta_1 + x_2 \lg\eta_2$, где η — вязкость смеси, η_1 и η_2 — вязкости соответствующих компонент. А. Алмазов

14575. **Исследование диэлектрической проницаемости нефтей и нефтепродуктов. Кочарли К. Ш.**, Уч. зап. Азерб. ун-та, 1956, № 4, 13—17 (рез. азерб.)

Методом сравнения емкости конденсатора, заполненного жидкостью, с его собственной емкостью измерена диэлектрич. проницаемость нефтей из продуктивной толщи «Артемнефти» и их фракций. Установлено, что исследованные в-ва относятся к группе полярных диэлектриков. Диэлектрич. проницаемость их лежит в пределах 2—2,6 и увеличивается вместе с плотностью с глубиной продуктивной толщи. А. Алмазов

14576. **Эксперименты по ядерному резонансу в чистом He³, находящемся под давлением. Уолтерс, Фэрбанк** (Nuclear resonance experiments on pure He³ under pressure. Walters G. K., Fairbank W. M.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 1, 263—264 (англ.)

Методом ядерного магнитного резонанса, уже применявшимся ранее авторами к исследованию жидкого He^3, (РЖХим, 1956, 28410, 28411), исследовалась зависимость плотности ρ и магнитной восприимчивости χ He^3 от давления до $P = 32{,}8$ *атм* при $T = -1{,}2°$ К. Точность измерений ρ 2%; кроме того, некоторая ошибка (до 5% при максим. давлении) может быть внесена в связи с использованием предположения о строгой пропорциональности плотности величине резонансного поглощения на образце He^3 постоянного объема. По найденным значениям $\rho(P)/\rho(0)$ найдена изотермич. сжимаемость $\varkappa$ He^3 при 1,2° К и давлении насыщ. паров; $\varkappa \approx 0{,}03$ *атм*, что в ~ 3 раза больше $\varkappa_{He^4}$. Расчетом найдена скорость звука в He^3 в этих условиях (195 *м/сек*). Установлено, что при охлаждении He^3 от 1,2 до 0,2° К при всех указанных давлениях ρ с точностью до 1% остается постоянной. Отмечено влияние давления на ход кривой $\chi - T$ при сверхнизких т-рах: если под давлением насыщ. паров отклонение от закона Кюри на 20% достигается при 0,45° К, то при $P = 22$ *атм* для этого требуется охлаждение He^3 до 0,33° К. Р. Ченцов

14577. **Кинематическая вязкость гелия II. Доннелли, Честер, Уамсли, Лейн** (Kinematic viscosity of helium II. Donnelly R. J., Chester G. V., Walmsley R. H., Lane C. T.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 3—4 (англ.)

Вертикально расположенная трубка диам. 6 *мм* внезапно приводилась во вращение со скоростью 14,5 об/сек и изучалась скорость опускания средней части мениска He II, частично заполнявшего трубку, как функция времени. Оказалось, что в большинстве случаев высота мениска, отсчитанная от конечного (равновесного) положения, меняется со временем t по закону $\Delta Z = \text{const} \exp(-t/\tau)$, где $\tau \sim 1$ мин. Если рассматривать He II как обычную жидкость, то можно по τ определить величину ее кинематич. вязкости ν. Найдено, что ν He II монотонно изменяется от $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ *см²/сек* при т-рах 2,1—1,1° К. Воспользовавшись значением полной плотности He II ($\rho = \rho_n + \rho_s$), авторы вычислили значения динамич. вязкости, оказавшиеся при всех т-рах довольно близкими к нормальной вязкости η_n. Если же при расчете η вместо ρ взять ρ_n, получаются значения, во много раз отличающиеся от η_n при низких т-рах (в 35 раз при 1,1° К). Отсюда сделан вывод, что в указанных условиях обе компоненты He II вовлекаются во вращение за счет существующего взаимного трения между ними. В согласии с результатами, опубликованными ранее (РЖХим, 1956, 3346), в некоторых случаях наблюдались отклонения от параболич. формы мениска (оттягивание центральной части мениска, прорастание вихря до дна трубки); однако эти явления имели место как в He II, так и в He I. Р. Ченцов

14578 Д. **Экспериментальное определение плотности паров и молекулярного веса некоторых многоатомных жидкостей. Баламутова Э. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. авиац. ин-т, М., 1956

См. также: Термодинамика 14612, 14628, 14643, 14645, 14665, 14720, 14721, 17955. Строение и физ. характеристики 14398, 14617, 14618, 14621, 14623, 14624, 14626, 14627, 14930, 16020, 16278.

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

14579. **Радиохимия.** Либби (Radiochemistry. Libby Willard F.), Scient. Monthly, 1956, **83**, № 3, 115—121 (англ.)

Изложение доклада на конференции Американского хим. о-ва в апреле 1956 г. В. Штерн

14580. **Тенденция развития радиобиологической техники.** Доманус (Tendencje rozwojowe techniki radiologicznej. Domanus Józef), Nauka polska, 1956, **4**, № 2-3, 337—349 (польск.)

Обзор; рассмотрены задачи более широкого внедрения радиоактивных изотопов и рентгеновского излучения в различные области науки и техники в Польской Народной Республике. Б. Каплан

14581. **Общие сведения об изотопах.** Островский (Ogólne wiadomości o izotopach. Ostrowski Włodzimierz), Przegl. lekar., 1956, **12**, № 8, 242—248 (польск.)

14582. **Заметки об изотопах.** Волчек (Uwagi o izotopach. Wołczek Olgierd), Kosmos (Polska), 1956, **B2**, № 2, 157—159 (польск.)

14583. **Попытка обобщения законов смещения Содди и Фаянса с целью распространения их на искусственную радиоактивность и ядерные превращения.** Брюшон (Essai d'une généralisation des lois du déplacement de Soddy et Fajans en vue de leur application à la radioactivité artificielle et aux trans-mutations provoquées. Bruchon Maurice), Ann. scient. Univ. Besancon. Sér. Phys., 1955, № 1, 3—13 (франц.; рез. англ., нем., русс.)

Сформулировано правило смещения при искусственных ядерных превращениях, аналогичное законам Содди и Фаянса и основанное на сохранении массового номера и заряда ядер при ядерных р-циях. В. Левин

14584. **Схема распада Au^{194}.** Тим, Блёйлер (Decay scheme of Au^{194}. Thieme M. T., Bleuler E.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 195—199 (англ.)

С помощью люминесцентного и линзового спектрометра методом совпадений исследовалось излучение Au^{194} с $T_{1/2}$ 40 час. Найдено, что позитронные переходы, запрещенные в первом порядке с верхними границами $1{,}55 \pm 0{,}02$ и $1{,}21 \pm 0{,}02$ *Мэв* ведут на основное и первое возбужденное состояние Pt^{194}. Подтверждается большинство переходов и уровней Pt^{194}, известных из данных по распаду Ir^{194} (РЖХим, 1955, 30959, 51197; 1956, 38607). Кроме того, имеются указания на существование новых уровней 2150 и 2215 *кэв*. Приведена схема уровней Pt^{194} и схемы распада Au^{194}. Показано, что схема распада Au^{194} находится в согласии с данными по распаду Ir^{194}. Резюме автора

14585. **Распад Rn^{220} и Rn^{222}.** Маданский, Разетти (Decay of Rn^{220} and Rn^{222}. Madansky L., Rasetti F.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 2, 464—465 (англ.)

Исследован распад Rn^{222} и Rn^{220}; обнаружено, что при α-распаде Rn^{222} испускаются γ-лучи 510 ± 2 *кэв* интенсивностью $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ кванта на 1 распад. При α-распаде Rn^{220} испускаются γ-лучи 542 ± 2 *кэв* интенсивностью $\sim 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ кванта на 1 распад. Резюме авторов

14586. **Нейтронно-дефицитные изотопы Pb и Tl. III. Массовые числа ниже 200.** Андерссон, Арбман, Бергстрём, Вапстра (Neutron deficient isotopes of Pb and Tl — III: Mass numbers below 200. Andersson G., Arbman E., Bergström I., Wapstra A. H.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 372, 70—72 (англ.)

Спектры конверсионных электронов $Pb^{199\,m}$, Pb^{199}, Pb^{198}, Pb^{197}, Tl^{197} и Tl^{196} изучались в области энергий 50—700 *кэв*. Все исследованные активности, исключая $Pb^{199\,m}$, распадаются посредством захвата электронов. Обнаружено неизвестное ранее изомерное состояние Pb^{199} с $T_{1/2}$ 12 мин. и установлено существование $Pb^{197\,m}$ с $T_{1/2} \sim 10$ сек. При распаде Tl^{196} найдена одна γ-линия с E_γ 426 *кэв*, а при распаде Tl^{197} — линия 134 *кэв*. Обе линии известны из работ по изучению распада $Hg^{197\,m}$ и Au^{196} (Сообщение II см. РЖХим, 1957, 11080). П. Ш.

14587. **Гамма-излучение с энергией 121 *кэв* от источника Pm^{147} высокой чистоты.** Ланжевен-Жолио, Ледерер (Sur un rayonnement γ de 121 keV observé dans une source de ^{147}Pm de très grande pureté. Langevin-Joliot Hélène, m-me, Lederer Michael), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 6, 497—498 (франц.)

Препарат Pm^{147}, выделенный из продуктов деления, дополнительно очищен хроматографией на бумаге. Препарат элюировался в течение недели этанолом, содержащим 10% 2 н. HCl. При этом из исходного препарата были выделены фракции Ce и Eu. Эффективность разделения проверялась по спектру γ-излучения. После 3-кратной очистки этим методом от Eu^{155} на спектре торможения Pm^{147} сохранялся максимум, соответствующий излучению с энергией 121 *кэв*. Была произведена дальнейшая очистка методом электрофореза на бумаге. Оказалось, что спектр γ-излучения для всех фракций бумаги в зоне Nd — Pm — Sm один и тот же. Линия 121 *кэв* проявляется с одной и той же интенсивностью по отношению к спектру торможения Pm^{147}. Относительно β-излучения Pm^{147} интенсивность этой линии равна $(3 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-5}/\beta^-$ Pm^{147}. По мнению авторов, линия 121 *кэв* обусловлена изотопом Pm. См. также РЖХим, 1957, 10815. В. Левин

14588. **Радиохимическое исследование процессов расщепления ядер меди и висмута под действием частиц высоких энергий.** Виноградов А. П., Алимарин И. П., Баранов В. И., Лаврухина А. К., Баранова Т. В., Павлоцкая Ф. И. (高エネルギー粒子の作用下における銅および蒼鉛の核分解 (Spallation) プロセスの放射化學的研究. ヴイノグラードフ A. P., アリマーリン I. P., バラーノフ U. I., ラヴルーヒナ A. K., バラーノワ T. V., パウロツカヤ F. I.), ソ連經濟原子力レポート, Сорэн кэйдзай, гэнсирёку рэпото, Рапорт атом. энергии, 1956, № 11, 1—43 (япон.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 9275.

14589. **Деление урана на ионах C^{13}.** Браун, Прайс, Уиллис (The fission of uranium by C^{13} ions. Brown F., Price M. R., Willis H. H.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 1, 9—14 (англ.)

Измерены выходы продуктов деления (Д) при облучении природного U ионами C^{13} с максим. энергией 100 *Мэв*. После растворения облученной U-фольги (толщина 70 *мг/см²*) из р-ра выделялись продукты Д — редкие земли, хроматографически (РЖХим, 1955, 51701), остальные элементы — методами, описанными ранее (Radiochemical Studies; The Fission Products. (National. Nuclear Energy Series. Vol. 9) McGrawHill, 1955), со следующими изменениями. Sr — добавлена очистка осаждением $BaCl_2$. H_2O и осаждение $SrCrO_4$ перед выделением в виде $SrSO_4$. Mo и Cd — окончательное выделение в виде оксинатов. Ba — введен ряд очисток осаждением $Fe(OH)_3$. Выходы (отнесенные к выходу Ag^{113}) были измерены для 17 изотопов в интервале массовых номеров 80—160. Приведена кривая выходов продуктов Д. Она имеет один максимум и симметрична относительно массового номера 120, что соответствует излучению ~ 11 нуклонов до Д или осколками Д. Изотопы, близкие к β-стабильным, образуются в извест-

ном кол-ве непосредственно при Д. Поэтому измеренные выходы некоторых изотопов меньше суммарного выхода данной массы. Приведены соображения о механизме Д. В. Левин

14590. **Газообразные продукты деления из гомогенного энергетического реактора. Дейвидж, Лок** (Fission product gases from a homogeneous power reactor. Davidge P. C., Lock C. J. L.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1955, № C/M 262, 10 pp.) (англ.)

Вычислены активности, интенсивности тепловыделения и вес газообразных продуктов деления (включая только изотопы Kr и Xe) и их дочерних продуктов, образующихся при стационарном режиме в гомог. водяном реакторе мощностью 140 *Мвт*. Приведены таблица суммарных и независимых выходов изотопов Kr и Xe при делении, таблица активности, интенсивности тепловыделения и веса изотопов Kr и Xe и их продуктов распада через 1 и 10 дней после окончания отбора из реактора, таблица тех же данных, просуммированных по элементам и для всего реактора. В. Левин

14591. **Обогащение изотопов методом обмена и дистилляции. Хольмберг** (Anrikning av isotoper genom utbytes- och destillationsmetoder. Holmberg Karl-Erik), Kosmos. Fys. uppsatser, 1955, **33**, 167—180 (швед.)

Обзор. Библ. 10 назв. В. Штерн

14592. **Выделение и определение протактиния-233. Фадж, Вудхед** (The isolation and determination of protactinium-233. Fudge A. J., Woodhead J. L.), Analyst., 1956, **81**, № 964, 417—426 (англ.)

Разработан метод отделения от продуктов деления и колич. определения Pa^{233}. Pa выделяют на носителе Nb осаждением последнего в виде ниобиевой к-ты гидролизом из 3 *M* HNO_3; Pa захватывается практически полностью; одновременно захватывается некоторое кол-во Zr и (в меньшей степени) другие радиоэлементы. Для очистки осаждают Nb (вместе с Pa) таннином при pH 5,0 и 1%-ной $H_2C_2O_4$ в присутствии избытка этилендиаминтетрауксусной к-ты. Zr остается в р-ре (коэфф. очистки ~20). Для отделения Nb от Pa разработано два метода: осаждение $BaZrF_6$ и распределит. хроматография на бумаге. $BaZrF_6$, осажденный из р-ра HF + +HNO_3, захватывает Pa, но не Nb. При 3-кратном переосаждении (с растворением осадка в H_3BO_3) достигается коэфф. очистки от Nb, равный ~200. При исследовании на γ-спектрометре примеси посторонних γ-излучателей не обнаружено. Если активность Pa >10^6 распадов/мин, можно для отделения от Nb применять хроматографию на бумаге. При элюировании этилметилкетоном, насыщ. HF, Pa остается на месте введения исходной смеси, а Nb вымывается и полностью отделяется от Pa. Разработан третий метод, дающий полное отделение Pa от Nb, основанный на соосаждении Pa с гидроокисью Zr при осаждении последней NH_4OH в присутствии H_2O_2. Описано получение применявшегося в работе Pa^{233} из ThO_2, облученной нейтронами. Отделение Pa от Th и очистка достигались при этом повторными операциями осаждения MnO_2, экстракции бензольным р-ром теноилтрифтороацетона, осаждением $Fe(OH)_3$, экстракцией купферроната изоамилацетатом и, наконец, отделением Nb хроматографически на анионите «De-Acidite FF» в хлоридной форме. В. Левин

14593. **Опыты по обогащению гелия изотопом He^3. Пешков В. П.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 5, 850—854 (рез. англ.)

Описаны приборы для обогащения природного He в 10^5 — 10^6 раз изотопом He^3 с помощью термомеханич. эффекта и ректификации, а также установка для концентрирования смеси He^3-He^4, позволяющая получать He^3 с чистотой 99,95—99,97%. Произведена оценка наибольшей степени обогащения смеси термомеханич. эффектом при различных условиях Р. Ченцов

14594. **Тяжелая вода. Субраманьян** (Heary water. Subramanian G. S.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, **1**, № 2, 33—34 (англ.)

Краткий обзор. В. Штерн

14595. **Изотопный анализ тяжелой воды. Шёльдебранд** (Isotopanalys på tungt vatten. Skjöldebrand Robert), Kosmcs. Fys. uppsatser, 1955, **33**, 148—166 (швед.)

Обзор. Библ. 5 назв. В. Штерн

14596. **Непосредственное радиометрическое определение с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра. Часть I. Ряды урана и тория в равновесии. Херли** (Direct radiometric measurement by gammaray schintillation spectrometer. Part I: Uranium and thorium series in equilibrium. Hurley Patrick M.), Bull. Geol. Soc. America, 1956, **67**, № 4, 395—404 (англ.)

Описан метод радиометрич. определения U, Th и их смесей с помощью сцинтилляционного γ-спектрометра. Метод применим к препаратам, в которых U и Th находятся в равновесии со своими дочерними продуктами. Измерения интенсивности γ-излучения производятся в точках 180 и 238 *кэв*. По отношению интенсивностей пиков этих энергий вычисляют отношение конц-ий U/Th (пик 238 *кэв* соответствует дочернему изотопу Th-ряда Pb^{212} и отсутствует в ряду U). Абс. кол-во U и Th определяется сравнением с U-эталоном. Относительная ошибка определений ~4%. Метод применим при содержании U (или эквивалентного кол-ва Th)> >0,01%. В. Левин

14597. **Удельные активности углерода, измеренные пропорциональным счетчиком с заполнением метаном, в виде органического соединения и в виде карбоната бария. Нелсон, Кротков** (Specific activities of carbon counted in a methane flow proportional counter either as organic carbon or as barium carbonate. Nelson C. D., Krotkov G.), Arch. Boichem. and Biophys., 1955, **59**, № 1, 294—295 (англ.)

В связи с работой (Topper Y. I., Hastings A. B., J. Biol. Chem., 1949, **179**, 1255) измерена уд. активность углерода в трех органич. соединениях (ОС). Измерениям подвергались непосредственно образцы ОС и параллельно образцы $BaCO_3$, полученного сожжением этих ОС. Отношение уд. активностей, измеренных соответственно в виде ОС и в виде $BaCO_3$, равно для глюкозы 1,053, для аспарагина 1,096 и для глутамина 0,979. В. Левин

14598. **Приготовление мощных β-источников Ag^{111} методом изотопного обмена. Мейнк, Сандерман** (Isotope exchange permits large silver-111 betaray sources. Meinke W. Wayne, Sunderman D. N.), Nucleonics, 1955, **13**, № 12, 58—61 (англ.)

С целью приготовления источников β-излучения Ag^{111}, образующегося по р-ции $Pd^{110}(n, \gamma)Pd^{111} \xrightarrow{\beta} Ag^{111}$, применен изотопный обмен для отделения Ag^{111} от Pd. Pt-электрод покрывают электролитически слоем AgJ, погружают на 5 мин. в кислый р-р облученного Pd и, после промывки HNO_3, AgJ, содержащее Ag^{111}, снимают с электрода растворением в цианистом электролите, из которого затем производят электроосаждение металлич. Ag на соответствующую подложку (Pt, Cu, Ni, бронза и т. п.). Полнота выделения Ag^{111} достигает 98%. Уд. активность источника может быть доведена до 1000 *кюри/г*. Приведена сравнительная характеристика β-источников из ряда радиоизотопов. В. Левин

14599. **Приготовление коллоидного раствора фосфата хрома, меченного P^{32}, для клинических исследований. Спир, Малони, Робертс, Хилл**

(Préparation de phosphate chromique colloidal P-32 pour les examens cliniques. Speer Robert J., Maloney Margaret, Roberts Ammarette, Hill Joseph M.), Sang, 1955, 26, № 9, 853—861 (франц.)

К радиоактивной фосфорной к-те добавляют нитрат хрома, р-р выпаривают, остаток прокаливают, к порошку фосфата хрома добавляют диспергирующий агент — келкозол и длительное время измельчают с помощью стальных шариков; затем добавляют 5%-ный р-р декстрозы. Размеры и однородность колл. частичек проверяли с помощью электронного микроскопа. Д. Гродзенский

14600. **Относительные измерения радиоактивности с помощью рентгеновской пленки.** Давенпорт, Стивенс (Comparison of radioactivities by the use of X-ray film. Davenport A. N., Stevens G. W. W.), Britt J. Appl. Phys., 1955, 6, № 1, 31—34 (англ.)

Проводится эксперим. сравнение двух различных методов относительных измерений радиоактивности: измерений с помощью счетчиков частиц и авторадиографии. Активности источников сравнивались с помощью Г.—М.-счетчика. Результаты авторадиографич. метода, а также результаты, полученные с помощью счетчика, обнаружили согласие с данными хим. анализа. Обсуждаются случаи, в которых метод авторадиографии может оказаться предпочтительным по сравнению с использованием счетчика частиц. И. В.

14601. **Применение радиоактивной ртути для исследования влияния ртути на амортизацию флуоресцентных ламп.** Бернс, Кастнер (Use of radioactive mercury to study the relation of mercury to depreciation of fluorescent lamps. Burns George, Kastner Jacob), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 8, 447—451 (англ.)

14602. **Перемешивание в цистернах и перегонных аппаратах.** Халл, Фрис, Тьюксбери, Кирнс (Mixing in surge tanks and stillis. Hull D. E., Fries B. A., Tewksbury J. G., Keirns G. H.), Nucleonics, 1956, 14, № 5, 51—53 (англ.)

Описано применение радиоизотопов для исследования процессов перемешивания в аппаратах нефтяной пром-сти. Для индикации горючего использовались комплекс Zr^{95} с теноилтрифторацетоном (в цистерне) и нафтенат Co^{60} (в перегонном аппарате, где требовалось нелетучее соединение). В. Левин

14603 К. **Радиоактивность. Том I.** Саниелевич (Radioactivitatea. Vol. 1. Sanielevici S. Alex. Bucureşti, Acad. R. P. R., 1956, 255 p., il., 12,70 lei) (рум.)

14604 К. **Использование радиоактивности при химических исследованиях.** Ред. амер. изд. А. Валь, Н. Боннер. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1954, 563 стр. с илл., 36 р. 65 к.

14605 Д. **Изотопный обмен и строение органических соединений серы.** Гурьянова Е. Н. Автореф. дисс. докт. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

См. также: Радиоактивные св-ва 14323—14325, 14329. Введение в молекулу 15337. Изотопные эффекты 14371, 14409, 14412, 14422, 14777. Изотопный обмен 15218, 15049, 15060. Измерение активности 16017, 16018, 16021. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 14743, 14749, 14750, 14844, 14895, 15024, 15053, 15211, 15598; в биохимии 4538—4541Бх, 4674Бх, 4677Бх, 4679Бх, 4683Бх, 4773Бх, 4774Бх, 4811Бх, 4813Бх, 5046Бх, 5053Бх, 5087Бх, 5088Бх, 5166Бх, 5767Бх, 5175Бх, 5182Бх, 5245—5249Бх, 5254Бх, 5256Бх, 5257Бх, 5265Бх, 5269Бх, 5419Бх, 5429Бх, 5475Бх, 5480Бх, 5481Бх, 5535Бх; в пром-сти 16069, 16230, 16232; в аналит. химии 15664, 15706, 15707, 15720, 15732, 15836. Хим.-технол. вопросы ядерной техники 16067, 16068. Изотопы в геохимии 15081—15087, 15093, 15101, 15104, 15108. Др. вопр. 14293, 14294, 14345—14347, 14642, 14644, 14646, 14649, 14701, 14812, 14843, 14848, 14850, 14851, 14857, 14943, 15013.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

14606. **Термодинамика текучего вещества в электростатическом поле.** Франк (Thermodynamics of a fluid substance in the electrostatic field. Frank Henry S.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11, 2023—2032 (англ.)

Ставится цель формулировать термодинамику для диэлектрика в однородном электростатич. поле E так, чтобы E входило в теорию как независимая переменная таким же образом, как T и P. Для этого рассматривается мысленный эксперимент с заполненным текучим диэлектриком — «цилиндром» в виде конденсатора с добавочными приспособлениями. Получено выражение для коэфф. электрострикции при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$: $\rho^{-1}(\partial\rho/\partial E^2)_{P,T} = -v^{-1}(\partial v/\partial E^2)_{P,T} = (1/8\pi)[(\partial K/\partial P)_{E,T} - (K-1)\beta] = (\beta/8\pi)[\rho(\partial K/\partial\rho)_{E,T} - (K-1)]$, где ρ — плотность, v — уд. объем, K — диэлектрич. постоянная, β — изотермич. сжимаемость; второй член в квадратной скобке («изобарная электрострикция», в отличие от первого члена, представляющего «изотермич. электрострикцию») отражает изменение величины поляризованного пространства, и для в-в, диэлектрич. постоянная которых слабо зависит от плотности, коэфф. электрострикции может оказаться отрицательным. Отсюда видно также, что K не зависит от E только при $v = \text{const}$, а не при обычном на практике $P = \text{const}$; впрочем, для достижимых E эта разница пренебрежима. Получены также соотношения $(\partial K/\partial E^2)_{T,\mu} = (\beta/8\pi)\cdot[\rho(\partial K/\partial\rho)_T]^2$, $\rho^{-1}(\partial\rho/\partial E^2)_{S,P} = (1/8\pi)[(\partial K/\partial P)_{S,E} - (K-1)\beta_s]$, $(\partial P/\partial E^2)_{v,T} = -(1/8\pi)[\rho(\partial K/\partial\rho)_{E,T} - (K-1)_s]$, где μ — хим. потенциал, β_s — адиабатич. сжимаемость; последнее выражение соответствует представлению полного давления как совокупности «внутреннего и «внешнего» давлений. Для изменения энтропии получены ф-лы $(\partial S/\partial E)_{P,T} = (vE/4\pi)[(\partial K/\partial T)_{P,E} + (K-1)\alpha]$, $(\partial S/\partial E)_{v,T} = (vE/4\pi)(\partial K/\partial T)_{v,E}$, $(\partial S/\partial E)_{\mu,T} = (vE/4\pi)(\partial K/\partial T)_{P,E}$, где α — коэфф. теплового расширения. Если к части двухкомпонентной системы приложено поле E, то состав ее меняется (путем обмена в-вом с находящейся вне поля частью системы) по закону $(\partial N_1/\partial E)_{\mu_1,\mu_2} = [EVN_2/4\pi\ (\partial_{\mu_1}/\partial N_1)_{P,E}]\cdot(\partial K/\partial N_1)_{P,E}$, где N_1, N_2 — молярные доли компонентов, V — средний мол. объем; в частности, для идеального р-ра $(\partial N_1/\partial E)_{\mu_1,\mu_2} = (EV/4\pi RT)N_1N_2(\partial K/\partial N_1)_{P,T,E}$. Величину $E^2K/8\pi$ можно рассматривать как плотность свободной энергии, если можно не учитывать явления насыщения и электрострикции; в общем случае получаются более сложные выражения. В. Урбах

14607. **Термодинамика необратимых процессов и теория абсолютных скоростей реакций.** Парлин, Маркус, Эйринг (Irreversible thermodynamics and rate theory. Parlin R. B., Marcus R. J., Eyring H.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1955, 41, № 11, 900—907 (англ.)

Полученное ранее (РЖХим, 1956, 15600) выражение для скорости мономолекулярной р-ции обобщено для случая нескольких р-ций: $v_{ij} = -kc^{\neq}_{ij}\ \Delta F_{ij}/hN$, где v_{ij} — скорость, с которой в-во i в результате р-ции преобразуется в в-во j. Подробно рассмотрен случай трех мономолекулярных р-ций типа A ⇄ B, B ⇄ C, C ⇄ A. Результаты записаны в терминах классич. термодинамики необратимых процессов (Denbign K. B. The thermodynamics of the steady state, London, Methuen and Co., 1951; de Groot S. R. Thermodynamics of irreversible processes, New York, Interscience Publishers, 1951; Prigogin J. Étude thermodymanique des phénomènes irréversibles. Liege, Desoer, 1947): $dc_i/dt = \Sigma_j(-kc^{\neq}_{ij}\Delta F_{ij}/hN)$. Здесь матрица $kc^{\neq}_{ij}/hN$ играет роль матрицы кинетич. коэфф., а $\Delta F_{ij} = \mu_j - \mu_i$, где μ_i — хим. потенциал i-го в-ва. Аналогичным образом рассмотрены ур-ния переноса и диффузии через мембрану. Необратимые процессы, таким образом, могут быть описаны как в терминах теории абс. скоростей р-ций, так и в терминах обобщенных «потоков» и «сил» термодинамики необратимых процессов, оба метода опираются на принцип микроскопич. обратимости. Однако теория Онзагера существенно связана с предположением малости отклонения от положения равновесия, т. е. с линейной зависимостью потоков от сил.

Е. Бабенков

14608. О минимуме возникновения энтропии. Версхаффельт (Sur le minimum de production d'entropie. Verschaffelt J. E.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1954, ser. 5, **40**, № 1, 8—17 (франц.)

Обсуждение правильной формулировки экстремального принципа в отсутствие хим. р-ций. См. РЖФиз, 1955, 6661, 6675, 21502, 48443, 48444; 1956, 19385, 31450.

14609. Термодинамика необратимых процессов в применении к теплопереходу. Растоги, Сривастава (Thermodynamics of irreversible processes applied to thermal transpiration. Rastogi R. P., Srivastava R. S.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 2, 98—103 (англ.)

В продолжение работ авторов (РЖФиз, 1955, 24388; РЖХим, 1956, 39134, 74329) на основании принципа взаимности Онзагера разработана теория неравновесного теплообмена в-в с учетом р-ции типа xA⇄yB + +zC. Дано соотношение между отклонением конц-ий от равновесной в одной из камер, соединенных узким отверстием (т-ра в 1 камере $T_1 < T_2$ во II), и т-рой, давлением и конц-иями, существующими в обеих камерах. Выведены ур-ния для хим. сродства, не включающие феноменологич. коэфф. По равновесным данным термич. разложения йодида дейтерия вычислены значения сродства для разных давлений и конц-ий в каждой камере при $T_1 = 666{,}8°$ K и $T_2 = 698{,}8°$K для нахождения отклонения от термодинамич. равновесия.

О. Калашников

14610. Графическое решение линейного уравнения теплопроводности при наличии излучения. Нагаи (Graphical solution of linear heat flow with radiation. Nagai Mashige), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 3, 329—330 (англ.)

Уравнение теплопроводности излучающего однородного стержня сведено к интегралу, определяющему в неявной форме зависимость одних переменных от других. Интеграл представлен графиком для различных значений параметров.

Е. Бабенков

14611. Теплопроводность смесей воздуха и углекислого газа. Доньен (Conductibilité thermique des mélanges d'air et de gaz carbonique. Dognin André), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 12, 840—842 (франц.)

14612. Функция распределения неидеального бозе-газа при температуре абсолютного нуля. Зубарев Д. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 6, 881—882

В предположении малости взаимодействия между частицами получена функция распределения неидеального бозе-газа по импульсам при абс. нуле, совпадающая с полученной Н. Н. Боголюбовым (Изв. АН СССР, сер. физ., 1947, **11**, 77). В отличие от указанной работы автор не использовал предположение о δ-образном характере нулевого приближения функции распределения.

В. Цукерман

14613. Соответствие для некоторых твердых неорганических веществ при их температурах плавления и кипения. IV. Твердые инертные газы. Гопал (Correspondence in some solid inorganic substances at their melting and boiling points. IV. Frozen Inert Gases. Gopal Ram), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 3-4, 217—220 (англ.)

На основании литературных данных изучено отношение между энергией решетки ($-U_0$) и точками плавления (T_m) и кипения Ne, Ar, Kr, Xe. Если за энергию решетки принять теплоту сублимации при абс. нуле, то для Ne отношение значительно меньше, чем для других газов. Принимая, что вблизи абс. нуля термич. энергия «вымораживается», автор вычислил гипотетич. энергию решетки — $(-U_0 + E_z) = -U_0'$, где $E_z = {}^9/_8 R\theta$. При этом $-U_0'/T_m = \text{const}$ для всех четырех твердых инертных газов; для т-ры кипения постоянство отношения выполняется хуже. Часть III см. РЖХим, 1956, 74362.

Б. Анваер

14614. Энергия кристаллической решетки гидратов хлоридов металлов. Угай Я. А., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **42**, № 2, 35—36

Автор вычисляет энергию кристаллич. решеток кристаллогидратов, рассматривая их как комплексные соединения, где аддендами являются молекулы воды. При этом использованы представления К. Б. Яцимирского (Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951), согласно которым энергия решетки комплексной соли есть изменение внутренней энергии при переходе от твердой соли к ионному газу, состоящему из тех же ионов, что и кристалл: $U_1^0 = -\Delta H_{12}^0 + \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$, где $-\Delta H_{12}^0, -\Delta H_1^0, -\Delta H_2^0$ — теплоты образования соответственно кристаллич. соли, газообразного катиона и газообразного аниона, взятые из термохим. таблиц. Проведен расчет для гидратов хлоридов Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Fe, Co и Ni. Найдено, что с увеличением числа молекул воды в кристаллогидрате происходит уменьшение энергии решетки.

В. Урбах

14615. Теплота растворения и энергия кристаллической решетки тетрамминов двухвалентной платины. Черняев И. И., Палкин В. А., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 890—893

Для определения энергии кристаллич. решетки (РЖХим, 1956, 21909) измерены теплоты растворения в воде при 25° солей $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (**I**), $[Pt(NH_3)_4]J_2$ и $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, равные соответственно — 7,00; — 14,95 и —14,4 *ккал/моль*. Погрешность измерений составляла 0,5%. По ур-ниям Капустинского и Фаянса рассчитаны энергии кристаллич. решетки пяти тетрамминов платины. Теплота гидратации **I** (1,68 *ккал/моль*) близка к теплоте кристаллизации чистой воды (1,44 *ккал/моль*).

В. Тимофеев

14616. Рекомендуемые значения для термодинамических свойств перекисей водорода и дейтерия. Гигер, Лю (Recommended values for the thermodynamic properties of hydrogen and deuterium peroxides. Giguère Paul A., Liu I. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6477—6479 (анг.)

На основании результатов спектроскопич. и калориметрич. измерений (Giguère P. A., Bain O., J. Chem. Phys., 1952, **56**, 340; РЖХим, 1955, 3424; 1956, 50157, 70900) заново рассчитан ряд свойств H_2O_2 (I) HDO_2 (II) и D_2O_2 (III), уточнены исходные данные, касающиеся внутреннего вращения групп OH (высота и форма потенциального барьера), а также учтены ангармоничность колебаний и центробежное растяжение при высоких т-рах. Как и в прежнем расчете (Giguèr P. A., Canad J. Research., 1950, **B28**, 485), принято: $r_{O-H} = r_{O-D} = 0{,}965$ A, $r_{O-O} = 1{,}49$ A, $\alpha_{OOH} = \alpha_{OOD} = 100°$, $\varphi = 95°$. Приводятся значения вычисленных моментов инерции I, II и III. Показано, что вклад внутренних вращений в энтропию и теплоемкость I (газ) сильно зависит от характера этого вращения (свободное или затрудненное вращение, крутильные колебания и т. д.). Приведена таблица вычисленных значений $-(F^0-H^0_0)/T$, $-(H^0-H^0_0)/T$, S^0 и C^0_p при т-рах 298,16, 300, 350, 400, 500, ..., 1500°K для I, II и III; значения C_p (*кал/град·моль*) описаны ур-ниями $12{,}471 + 2{,}746\cdot10^{-3}T - 0{,}2818\cdot10^{-6}T^{-2}$ для I и $13{,}698 + 2{,}634\cdot10^{-3}T - 0{,}3130\cdot10^{-6}T^{-2}$ для III. По этим данным вычислены (в том же интервале т-р, а также при 0°K) теплоты, свободные энергии и константы равновесия процессов образования, распада на водяной пар и O и диссоциации на радикалы для I и III; в частности найдено, что теплота диссоциации $H_2O_2 \rightarrow OH + OH$ при 0°K равна 51 *ккал/моль*. В. Урбах

14617. Энтальпия этилбензола. Гофман, Уибер (Temperature-enthalpy data for ethylbenzene. Hoffman Dwight S., Weber James H.), Petrol. Process., 1954, **9**, № 4, 545—547 (англ.)

На основании литературных данных рассчитаны энтальпии при 137,5—674,5° и давл. 0,96—99,4 *ат* и представлены в виде таблицы и диаграммы. Я. Ротштейн

14618. Определение теплоемкости углеводородных газов при высоких давлениях. Данилова А. И., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 127—134

Вычислена зависимость теплоемкости углеводородных газов от давления по ур-нию $C_P = C_{P_0} + \Delta C_P = C_{P_0} - (T/I)\int_{P_0}^{P}(d^2V/dT^2)\,dP$. Для метана, этана, пропана и бутана при вычислении интеграла использовано ур-ние состояния Битти (Beattie, Phys. Rev., 1929, **34**, 1615); приводятся константы этого ур-ния для названных газов. Для более тяжелых углеводородов (бензиновые пары) использовано ур-ние состояние Линде, приводящее к выражению $C_P = C_{P_0} + 38{,}45\cdot10^7(P - P_0)/T^4 + 0{,}019\cdot10^7(P^2 - P^2_0)/T^4$. Результаты представлены в виде кривых, изображающих зависимость теплоемкости от т-ры (в интервале 0°—200°) при давл. 40—120 *атм* (для метана также при 200 *атм*). Для легких углеводородов (при $P = 1$ *атм*) $C_{P_0} = a + bT + cT^2$; приводятся значения констант *a*, *b* и *c*. Для бензиновых паров $C_{P_0} = 0{,}000908\ (t + 390)$. В. Урбах

14619. Термические данные для органических соединений. XXVI. Некоторые данные по теплоемкости, энтропии и свободной энергии семи соединений, содержащих кислород. Паркс, Кеннеди, Гейтс, Мозли, Мур, Ренкуист (Thermal data on organic compounds. XXVI. Some heat capacity, entropy and free energy data for seven compounds containing oxygen. Parks George S., Kennedy William D., Gates Robert R., Mosley John R., Moore George E., Renquis Melvin L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 56—59 (англ.)

В интервале 78—300°K измерены теплоемкости *н*-гептилового ($C_7H_{16}O$), цетилового ($C_{16}H_{34}O$), фурфурилового ($C_5H_6O_2$) и циклопентанилового ($C_5H_{10}O$) спиртов, *н*-гептальдегида ($C_7H_{14}O$), *н*-бутиральдегида (C_4H_8O) и метилэтилкетона (C_4H_8O) ($\sim$40 измерений для каждого в-ва). Для всех в-в приводится таблица сглаженных значений теплоемкости (с интервалом 10°), а также (за исключением цетилового спирта) точек плавления и теплот плавления этих в-в. У кристаллич. циклопентанола обнаружено резкое превращение при 202,8°K с теплотой перехода 10,29 *кал/г* (что вдвое превышает теплоту плавления), а также два небольших максимума теплоемкости при 162 и 237°K, которым соответствует тепловой эффект 0,19 и 0,30 *кал/г*. По полученным данным вычислены стандартные энтропии для 6 изученных в-в; для цетилового спирта значение S^0_{298} определено из опубликованных данных (Parks G. S., Rowe R. D., J. Chem. Phys., 1946, **14**, 507); исходя из значений S^0_{298} для H_2, C (β-графит) и O_2 рассчитаны стандартные энтропии образования этих в-в. Обсуждается связь между полученными данными и структурой молекул. Вычислены также теплота ΔH^0 и свободная энергия образования указанных в-в. Найденные величины сопоставлены с данными других авторов. В. Урбах

14620. Калориметрия. Уэструм (Calorimetry. Westrum Edgar F., Jr), Science, 1956, **123**, № 3196, 552—553 (англ.)

Сообщение о конференции по калориметрии, происходившей в Миннеаполисе (США) 16—17 сентября 1955 г. Основной рассматриваемый вопрос касался теплоемкости анизотропных кристаллич. веществ. О. Гайсинская

14621. Измерение теплоемкостей жидкостей. Лейденфрост (Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten. Leidenfrost W.), Arch. techn. Messen, 1956, № 244, 111—112 (нем.)

Продолжение ранее опубликованного обзора (РЖХим, 1957, 1330). Библ. 8 назв. Ю. Заверняев

14622. Новые материалы по магнитному охлаждению и термометрии ниже 1° K. Амблер, Хадсон (New materials for magnetic cooling and thermometry below 1° K. Ambler E., Hudson R. P.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 916—917 (англ.)

Для получения и измерения т-р ниже 1° K предложены парамагнетики типа $(NH_4)_3FeF_6$. Их преимущество перед квасцами заключается в отсутствии кристаллизационной воды, частичная потеря которой может быть причиной неустойчивости магнитных свойств и расхождения между температурными измерениями в разных лабораториях. Адиабатное размагничивание сферич. образца $(NH_4)_3CrF_6$ производилось при начальной т-ре $\sim$1,2° K и магнитном поле до 23 *кгс*. Зависимость между энтропией и магнитной т-рой представлена графически в интервале т-р 0,1—1,0° K и выражена ур-нием $(\ln 4) - S/R = A(T^*)^{-2}$, где $A = 0{,}0232$. Вплоть до самого низкого значения энтропии ($S/R = 0{,}3$) не отмечено максимума в магнитной восприимчивости образца. В. Колесов

14623. Теплоемкость титана при 4—15° K. Эйвен, Крейг, Уэйт, Уоллес (Heat capacity of titanium between 4° K and 15° K. Aven M. H., Craig R. S., Waite T. R., Wallace W. E.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1263—1264 (англ.)

Измерена теплоемкость очень чистого (> 99,95%) отожженого Ti в интервале т-р 4—15°K (приводятся таблица и график). Результаты можно представить ур-нием C (*дж/г-атом·град*) $= 3{,}38\cdot10^{-3}T + 2{,}60\cdot10^{-5}T^3$ (среднее отклонение 1,57%). Отсюда следует коэфф. электронной теплоемкости $\gamma = (3{,}38 \pm 0{,}04)\cdot10^{-3}$ *дж/г-атом·град*^{2} и дебаевская т-ра $\theta = 421 \pm 2$°K. Проведено сравнение

с результатами других авторов. Значения γ совпадают, но для θ имеется значительное расхождение; обсуждается его происхождение. В. Урбах

14624. **Теплоемкость, теплоты плавления и испарения и давление пара декаборана ($B_{10}H_{14}$). Фурукава, Парк** (Heat capacity, heats of fusion and vaporization, and vapor pressure of decaborane ($B_{10}H_{14}$). Furukawa George T., Park Rita P.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 55, № 5, 255—260 (англ.)

Методом адиабатич. калориметра (Southard J. C., Brickwedde F. G., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 4378) измерена теплоемкость $B_{10}H_{14}$ в интервале т-р 55—380° K. На основе результатов, представленных таблицами и графиками, рассчитаны энтропия, энтальпия и свободная энергия в интервале 60—380° K. Измерены также теплота плавления (21,965 ± 40 *абс дж/моль*), т-ра тройной точки (371,93 ± 0,02° K), теплота испарения (50,759 + 100 *абс дж / моль* при 378° K и 23,96 *мм* рт. ст) и давление пара *p* (в интервале 345—395° K). $\lg p = -4225{,}345/T - 0{,}0107975\,T + 16{,}63911$ (*p* в *мм* рт. ст.). Энтропия $B_{10}H_{14}$, оцененная по полученным данным для идеального газового состояния, равна 402,18 *абс дж/град·моль* (96,12 энтр. ед. с неточностью ± 0,87 *абс·дж / град моль*. В. Цукерман

14625. **Термодинамические свойства углеводородов и родственных соединений. Пицер, Пиментел, Браттен** (Api research project 50—thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Pitzer Kenneth S., Pimentel George C., Brattain R. Robert), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1954, Sec., 6, 34, 148—151 (англ.)

Краткий отчет о работе по теме 50 Американского нефтяного ин-та, посвященной получению новых данных по термодинамич. свойствам и молекулярной структуре важнейших углеводородов и других соединений. В теме разрабатываются новые и усовершенствованные методы получения термодинамич. данных. Кратко описаны методы определения спектроскопич. данных для 1, 1, 1-трихлорэтана, нафталина и дейтерооктана. Описано применение метода соответственных состояний к изучению сжимаемости для неидеальных жидкостей. Объемные свойства углеводородов могут быть предсказаны, если известны крит. т-ра, крит. давление ($P_{кр}$) и параметр отклонения от идеальности $\eta = \lg (P_{кр} / P) - 1$, где *P* — давление пара. Показано, что имеется корреляция между PV / RT и η для каждого значения приведенной т-ры от 0,9 до 2,0; для высокополярных в-в отклонения от найденной схемы значительны. Б. Анваер

14626. **Термодинамические свойства криптона, адсорбированного двуокисью титана (рутилом). Пейс, Деннис, Берг** (Thermodynamic properties of krypton adsorbed on titanium dioxide (rutile). Pace E. L., Dennis Kent S., Berg W. T.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11, 2166—2168 (англ.)

Из калориметрич. измерений теплоемкости, теплоты адсорбции и изотерм адсорбции определена энтропия при 0° K Kr, адсорбированного TiO_2 (рутилом) при покрытии 0,57 монослоя. Найдено значение 0,4 энтр. ед. при эксперим. погрешностях ± 0,8 энтр. ед., что согласуется с результатами других авторов (Aston и др., J. Amer Chem. Soc., 1951, 73, 1937; Morrison и др., Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 1023), нашедших, что для Ar и Ne эта энтропия равна нулю. В. Урбах

14627. **Изобарическая теплоемкость в точке кипения. Два триметилбензола и *н*-гептан. Хелфри, Хейсер, Сейдж** (Isobaric heat capacities at bubble point. Two trimethylbenzenes and *n*-heptane. Hellerey P. F., Heiser D. A., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 11, 2385—2388 (англ.)

Определены теплоемкости c_p 1,3,5-триметилбензола, 1,2,4-триметилбензола и *н*-гептана вдоль кривой равновесия жидкость — пар от 21,1 до 104,4°. Результаты сравнены с менее полными данными других авторов; имеется удовлетворительное согласие, особенно для *н*-гептана. В. Урбах

14628. **Приближенная энтропийная диаграмма для шестифтористого урана. Гавличек** (Ein genähertes Entropiediagramm für Uranhexafluorid. Havliček F. I.), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 1, 99 (нем.)

Расчет и применение разделительного сопла для концентрирования U^{235} (РЖХим, 1956, 22856) требуют знания свойств UF_6. Для последнего приводится приближенная $S - t$-диаграмма, построенная по литературным данным с использованием метода экстраполяции, пригодность которого проверена автором ранее (Z. Vereines dtsch. Ingr. 69, «Tech. Mech.», 1925, Dez.). В соответствии с назначением диаграммы за нулевое значение *S* принята энтропия тройной точки. Ю. Заверняев

14629. **О некоторых термохимических особенностях актинидов. Серебренников В. В., Серебренникова И. А.,** Уч. зап. Томский ун-та, 1955, № 26, 9—15

Сопоставлен характер изменения теплот образования ΔH^0_{298} галогенидов и двуокисей лантанидов (I) и актинидов (II). Ход изменения ΔH^0_{298} соединений 3-валентных элементов и ΔH^0_{298} 3-зарядных ионов II имеет обратное направление по сравнению с изменением ΔH^0_{298} соединений I и соединений 4-валентных II. Вычислены значения ΔH^0_{298} газообразных и гидратированных ионов и теплоты гидратации ионов, а также энергии решетки окислов некоторых I и II. Э. Чудинов

14630. **Теплота образования монобромида и монойодида индия. Смит, Барроу** (The heats of formation of indium monobromide and indium monoiodide. Smith F. J., Barrow R. F.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 11, 1478—1480 (англ.)

Определены теплоты растворения при 0° металлического In, InBr и InJ, а также J_2 в 33%-ном р-ре KBr, насыщ. бромом. Конструкция калориметра и методика измерения аналогичны описанным ранее (Klemm, Brautigam, Z. anorgan. Chem., 1927, 163, 225). На основании полученных данных рассчитаны теплоты образования ΔH°_{298} InBr и InJ, равные соответственно —41,5±2 и —27,8±2 *ккал/моль*, что хорошо согласуется с литературными данными. Н. Афонский

14631. **Теплоты образования карбида ниобия и карбида циркония из калориметрии сгорания. Ма, Бойл** (Heats of formation of niobium carbide and zirconium carbide from combustion calorimetry. Mah Alla D., Boyle B. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6512—6513 (англ.)

Карбиды Nb и Zr получены нагреванием до 2300—2400° в вакууме смесей металла с графитом в графитовом сосуде. Сожжение производилось в бомбе (Humphrey G. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1587) при давлении кислорода 30 *атм*. В качестве поправки на загрязнения карбида, на основании результатов определения металла и углерода в исходных образцах, взята средняя величина из двух поправок: при наличии окисла и при наличии нитрида. Для NbC и ZrC найдены стандартные значения при 298,16° K (*ккал/моль*): теплоты сгорания — 284,69 и —311,5; теплоты образования из элементов —33,6±0,8 и —44,1±1,5. Б. Анваер

14632. К изучению гидридов металлов. Система лантан — водород. Дрейфус-Ален (Contribution a l'étude des hydrures métalliques. Le système lanthane — hydrogène. Dreyfus-Alain Bertrand), Ann. phys., 1955, 10, mars-avril, 305—362 (франц.)

Изложение диссертации. См. РЖХим, 1956, 61043. Л. Буторина

14633. Определение теплоемкостей и теплот реакции глинистых минералов с помощью термического анализа. Аллисон (The determination of specific heats and heats of reaction of clay minerals by thermal analysis. Allison E. B.), Silicates industr., 1954, **19**, № 11, 363—373 (англ.)

Используя метод Волда (Vold M. J., Analyt. Chem., 1949, **21**, 683) и Смита (Smith C. S., Trans. A. I. M. E., 1940, **137**, 236), автор по кривым дифференциального термич. анализа образцов глин вычислил теплоты р-ций, скорость и теплоту дегидратации различных видов глин и определил их теплоемкости. И. Рассонская

14634. Калориметрическое изучение дегидратации гипса. Мишель (Étude calorimétrique de la déshydratation du gypse. Michel Max), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 21, 1462—1464 (франц.)

Описан метод прямого эксперим. определения теплоты дегидратации гипса с использованием микрокалориметра для средних и высоких т-р (100—1000°); калориметр представляет собой видоизмененную модель, описанную ранее (Calvet E., C. r. Acad. sci., 1948, **226**, 1702). Опыты проводились при 90° и давл. 1 *мм* рт. ст. Время разложения гипса 15 мин. Среднее значение теплоты дегидратации при стандартных условиях 25,7 *ккал/моль*. Результат сопоставлен с экспериментально найденной теплотой процесса регидратации. Г. Беда

14635. Термодинамика разложения углеводородов. II. Реакция метана с кислородом. Петерс, Заттлер-Дорнбахер, Рудольф (Zur Thermodynamik der Kohlenwasserstoffspaltung. II. Die Reaktionen des Methans mit Sauerstoff. Peters Kurt, Sattler-Dornbacher Erich, Rudolf Max), Gas-Wasser-Wärme, 1955, **9**, № 3, 47—56 (нем.)

Рассчитано термодинамич. равновесие р-ции метана с кислородом в зависимости от т-ры (900—1300°) и соотношения CH_4: O_2 и CH_4: $O_2 + N_2$. В расчетах принято, что в равновесных составах отсутствуют CH_4 и O_2. Рассматривается трехступенчатое течение р-ций горения $CH_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$; $CO + 2H_2 + {}^3/_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$. Часть I см. Gas-Wasser-Wärme, 1952, 6, № 9, 1—7. С. Гордон

14636. О применимости первого закона Коновалова к тройным системам раствор — пар. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2194—2203

Дано общее решение вопроса о применимости 1-го закона Коновалова к тройным системам. Термодинамически обоснована применимость закона при изменении состава р-ра по кривым термодинамич. упрощения, секущим треугольника составов, кривым неполных экстремумов и кривым открытого испарения. Существуют области невыполнения закона при изменении состава путем добавления одного из компонентов в тройных системах, образующих азеотропные смеси. Указаны возможности примерного расположения этих областей. М. Жихарев

14637. Двойные азеотропные системы. Влияние температуры на состав и давление. Джофф (Binary azeotropic systems. Effect of temperature on composition and pressure. Joffe Joseph), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2533—2535 (англ.)

Предложен расчетный метод, основанный на модифицированных ур-ниях ван-Лаара $(T / T_0)^n \lg \gamma_1 = Ax_2^2 / [(A / B) x_1 + x_2]^2$, $(T / T_0)^n \lg \gamma_2 = Bx_1^2 / [x_1 + (B / A) x_2]^2$, где $n \neq 0$, T_0— т-ра, при которой известен азеотропный состав, x_1 и $x_2 = 1 - x_1$ — мольные доли компонентов, γ_1 и γ_2 — их коэфф. активности, A и B — константы ван-Лаара и позволяющий находить азеотропный состав двойных систем при разных давлениях, если имеются данные для одного (чаще всего атмосферного) давления. Если $R = Ax_1 + Bx_2$, то $x_1 = (R - B) / (A - B)$, $x_2 = (A - R) / (A - B)$; для R получено ур-ние $R^2 = AB / \{1 - [(A - B) / AB] (T / T_0)^n \ln (P_1 / P_2)\}$, где P_1 и P_2— давление пара чистых компонентов. Азеотропное давление $P = \gamma_2 P_2$ находится при помощи ур-ния $\lg \gamma_2 = (T_0 / T)^n BA^2x_1^2 / R^2$. Этот метод проверен на пяти системах (CH_3OH — C_6H_6, CCl_4 — этилацетат, C_2H_5OH — этилацетат, H_2O — этилацетат, H_2O — C_2H_5OH), для которых имеются соответствующие эксперим. данные; для неводн. систем принято $n = 1$, а для водн. $n = 0$. На примере системы H_2O — C_2H_5OH показано, что еще более точные результаты получаются, если положить $A = (a / T) + b$ и $B = (c / T) + d$. В. Урбах

14638. К вопросу о свойствах трехкомпонентных азеотропных смесей, образованных компонентами с ограниченной взаимной растворимостью. Коган В. Б., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 11, 1984—1988

Анализ взятых из литературы (Хорсли Л., Таблицы азеотропных смесей, М., Изд-во ин. лит., 1951) эксперим. данных по бинарным и трехкомпонентным азеотропам подтвердил наличие ранее установленной связи между взаимной растворимостью (ВР) и относительной летучестью компонентов (РЖХим, 1956, 74344). Показано, что в тройных азеотропных смесях, образованных компонентами с ограниченной ВР, увеличивается (по сравнению с соответствующими бинарными азеотропами) относительное содержание компонентов, обладающих наименьшей ВР. Исходя из указанной закономерности, автор делает заключение об ошибочности литературных данных о составах некоторых тройных азеотропов. Развитые автором соображения имеют практическое значение при выборе разделительных агентов для процессов азеотропной и экстрактивной ректификации. Ю. Заверняев

14639. Измерение равновесия пар — жидкость непрерывным методом. Мак-Дауалл (Vapour/liquid equilibrium measurements by a continuous method. McDowall F. H.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, **B 37**, № 1, 1—12 (англ.)

Предложен непрерывный способ определения равновесия пар—жидкость для бинарных смесей. Описаны аппаратура и методика работы, дающие возможность, не прерывая процесса, быстро отбирать образцы равновесных составов пар — жидкость; кривая равновесия снимается за 1—3 часа. Данные, полученные для систем C_2H_5OH — H_2O, CH_3COOH — H_2O, $CHCl_3$— C_6H_6 и CCl_4— C_6H_6, совпадают с литературными. Метод применен также для определения равновесия в сильно разбавл. р-рах уксусной и пропионовой к-т. М. Жихарев

14640. Равновесное отношение, определяемое из уравнения состояния. Де-Пристер (Equilibrium ratio developed from an equation of state. De Priester C. L.), Oil and Gas J., 1955, 53, № 50, 138—140 (англ.)

Обзор методов определения равновесного отношения для испарения отношения мольных долей компонента в газовой и жидкой фазах. Библ. 18 назв. В. Коган

14641. Влияние температуры подкладки на коэффициенты конденсации паров сурьмы, золота и серебра. Девьенн (The effect of the substrate temperature on the condensation coefficient of evaporated antimo-

ny, gold and silver. Devienne F. M.), Vacuum, 1953, 3, № 4, 392—397 (англ.; рез. франц.)

С помощью радиоактивных изотопов Sb, Au и Ag изучена зависимость коэфф. конденсации (α) молекулярных пучков этих элементов от природы и т-ры подкладки (t), а также от толщины сублимированной пленки (h) на подкладке. Во всех случаях $0 < \alpha < 1$; α зависит от природы подкладки (медь, стекло, алюминий), растет с увеличением h и уменьшается с повышением t. Для Sb α убывает уже при небольшом повышении t. В случае Au при нагревании до 100° α близок к 1 и меняется мало (от 0,90 до 0,99) в зависимости от природы подкладки; выше 300° α для Au и Ag значительно убывает. Результаты для Ag мало точны из-за слабой радиоактивности изотопа. Предварительными опытами установлено, что с увеличением t возрастает число молекул металла, выбиваемых налетающей конденсирующейся молекулой из пленки в объем. Этот эффект является, по мнению авторов, основной причиной уменьшения α с ростом t. З. Высоцкий

14642. **Изучение сублимации серебра методом радиоактивных индикаторов и при помощи масс-спектрометра. Корнев Ю. В., Винтайкин Е. З.,** Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 5, 661—663

Методом Кнудсена измерено давление пара серебра над чистым Ag и над сплавом Au-Ag с 30 ат. % Ag. Скорость истечения пара измерялась способом конденсационной мишени с применением радиоактивного Ag^{110} (миним. измеренное давление пара равно 10^{-6} *мм* рт. ст.) и масс-спектрометрич. способом. Найдены ур-ния температурной зависимости давления пара серебра над чистым Ag: $\lg P$ (*мм*) $= -68\,100 / 2{,}303 \cdot RT + 9{,}465$ и над сплавом Au-Ag : $\lg P$ (*мм*) $= -69\,800 / 2{,}303\,RT + 8{,}993$ в интервале т-р 1020—1153° К. Оба вышеназванных метода дали значение теплоты сублимации Ag, равное 68 *ккал / г-атом*. Коэфф. термодинамич. активности серебра γ_{Ag} для сплава Au — 0,3 Ag, вычисленные из данных опытов, соответствуют ур-нию $\gamma_{Ag} = \exp(-1700 / RT)$, что указывает на близость твердого р-ра Au-Ag к регулярному. В отличие от ранее опубликованных данных (РЖХим, 1955, 11280) установлено, что из твердой фазы серебро испаряется в виде одноатомного пара; многоатомных комплексов (в интервале до 600 масс. ед.) обнаружено не было. Л. Васильев

14643. **Давление пара брома в интервале 24—116°. Фишер, Бингл** (The vapor pressure of bromine from 24 to 116°. Fischer Jack, Bingle James.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6511—6512 (англ.)

Давление пара брома в интервале 24—116° (с точностью $\pm 0{,}5$ *мм*, $\pm 0{,}2°$) измерено методом циркуляции паров сквозь жидкую фазу. Опытные данные со средней погрешностью $\pm 0{,}2\%$ описаны ур-нием $\lg P_{мм} = -2199{,}0/T - 4{,}150 \lg T + 19{,}9618$. Кроме того, измерены P_{BrF_3} (75° — 111 *мм*, 100° — 309 *мм*) и P_{BrF_5} (75°—2247 *мм*). С. Бык

14644. **Давление пара НТ. Бигелейзен, Керр** (Vapor pressure of HT. Bigeleisen Jacob, Kerr Eugene C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2442—2443 (англ.)

С целью проверки расчетов одного из авторов (РЖХим, 1956, 67819) и сравнения термодинамич. свойств НТ (молекула водород — тритий) и D_2 измерены давления пара НТ. Авторы работали с сильно разведенным ($\sim 10^{-8}$) р-ром НТ в H_2, поэтому разность давлений НТ и D_2 находилась косвенно, путем определения β-активности трития для жидкой и паровой фаз. Сравнение с имеющимися в литературе значениями $P(D_2)$ показывает, что P (HT) $> P$ (D_2) при 20° К. Используя имеющиеся данные о $P(T_2)$, можно подтвердить соблюдение правила о среднем геометрическом: $P(HT) = [P(H_2) \cdot P(D_2)]^{1/2}$. В. Урбах

14645. **Давление насыщенного пара четыреххлористого ванадия. Щукарев С. А., Оранская М. А., Толмачева Т. А., Яхкинд А. К.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 1, 30—35

Цель работы — проверка ранее полученных данных (Simons J. H., Powell M. G., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 75) и некоторое расширение температурного интервала. VCl_4 получен хлорированием алюмотермич. V. Приведена схема установки для хлорирования, описана методика работы. Давление насыщ. пара P_{VCl_4} определялось методом потока, позволяющим рассчитать отдельно парц. давления VCl_4 и Cl_2. В качестве инертного по отношению к VCl_4 газа употреблялся высушенный и очищ. N_2. P_{VCl_4} определено в интервале 0°—90°. На основании опытных данных найдено: $\lg P_{VCl_4}$ (*мм*) $= -(2174 / T) + 5{,}19$; $L = 9{,}9 \pm 0{,}1$ *ккал / моль*; ΔS (пар.) $= 23{,}5 \pm 0{,}5$ энтр. ед. Проверка данных методом измерения давления пара по точкам кипения в интервале 25—85° привела к следующим величинам: $\lg P_{VCl_4}$ (*мм*) $= -(2185 / T) + 5{,}21$; $L = 10{,}0 \pm 0{,}1$ *ккал/моль*, ΔS (пар.) $= 23{,}8 \pm 0{,}4$ энтр. ед. Из совпадения результатов обоих методов следует, что VCl_4 в парах мономерен. Л. Васильев

14646. **Диаграмма состояния жидкость — пар системы изотопов гелия (He^3— He^4). Есельсон Б. Н., Березняк Н. Г.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 3, 454—457

Измерены давления p пара р-ров изотопов гелия с различным содержанием He^3 в жидкости. Методика (РЖХим, 1956, 28413, 50161) основана на определении разности Δp между давлениями пара р-ра и чистого He^4. Равновесие между жидкостью и паром обеспечивалось перемешиванием жидкости и контролировалось по отсутствию зависимости Δp от времени и по отсутствию гистерезиса. Определена зависимость p от т-ры для 20 р-ров с содержанием He^3 между 0,4 и 90,8%, в интервале т-р 1,35—3,2° К для смесей с содержанием He^3 до 30% и в интервале 1,35—2,7° К для более богатых смесей (результаты представлены графически), а также температурная зависимость точки росы 8 смесей с содержанием He^3 между 1,9 и 82,4%. На основании полученных данных построены диаграммы состояния при 7 т-рах от 1,4 до 2,6° К (через 0,2°); они имеют такой же вид, как и для большинства обычных жидких смесей (диаграммы типа сигары). В. Урбах

14647. **Давление пара раствора He^3 в He^4. Трикха, Нанда** (Vapor pressure of the solution of He^3 in He^4. Trikha S. K., Nanda V. S.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 831—832 (англ.)

В целях интерпретации результатов последних измерений (Daunt I. G., Tseng T. P. Proceedings of the International Conference on Low Temperature Physics. Paris, 2—8 September, 1955) разности между давлениями пара 4%-ного р-ра He^3 в He^4 и чистого He^4 при разных т-рах произведен расчет этой величины по предложенной ранее авторами модели. Получено удовлетворительное согласие с эксперим. данными. В. Урбах

14648. **Изучение соотношений давление — температура — состав некоторых систем редкоземельный элемент — водород. Малфорд, Холли** (Pressure — temperature — composition studies of some rare earth/hydrogen systems. Mulford Robert N. R., Holley Charles E., Jr), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1222—1226 (англ.)

В области t 150—800° и p 0,01—400 *мм* рт. ст. получены данные о соотношениях давление — т-ра — состав для систем M : H, где M — La (I), Ce (II), Pr (III), Nd (IV). Все эти металлы образуют с водородом две твердые фазы — металл и гидрид — для составов между

М и MH_2 и одну твердую гидридную фазу для составов между MH_2 и MH_3; в последней области состав зависит от *t* и *p*. Из полученных данных вычислена теплота образования MH_2 (в *ккал* на моль H_2): I 49,7 ± 0,1; II 33,9 ± 0,9; III 47,8 ± 0,2; IV 44,8 ± 0,8. Температурная зависимость давления диссоциации MH_2 выражена ур-нием $\lg p$ (*мм*) $= A - (B/T)$; *A* и *B* соответственно равны; I 10,758 ± 0,001; 10 858 ± 23; II 9,370 ± 0,179; 9796 ± 171; III 10,229 ± 0,048; 10 446 ± 46; IV 7,708 ± ±0,226; 7417 ± 190. В. Урбах

14649. **Относительная летучесть H_2O^{18} и H_2O^{16}. Саката, Морита** (On the relative volatility of heavy- and light-oxygen water. Sakata Sadahiro, Morita Noriyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 2, 284—285 (англ.)

Определена относительная летучесть H_2O^{18} и H_2O^{16}. Опыты проводились на насадочной ректификационной колонне, работающей с полным возвратом флегмы. Путем экстраполяции эксперим. данных установлено, что величина относительной летучести для 100° лежит в интервале 1,0043—1,0040. Найденное значение хорошо совпадает с величиной, вычисленной по ур-нию: $\lg (p_{H_2O^{16}}/p_{H_2O^{18}}) = 3{,}20/T - 0{,}00680$. С. Бык

14650. **Равновесие жидкость — пар в системе бром — трехфтористый бром. Фишер, Бингл, Вогел** (Liquid-vapor equilibria in the system bromine — bromine trifluoride. Fischer Jack, Bingle James, Vogel Richard C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 902—904 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар в системе Br_2— BrF_3 при 75 и 100°. Применялась методика циркуляционного насыщения жидкой фазы равновесным паром. Содержание Br_2 в анализируемых образцах определялось с точностью ±0,9% титрованием их F_2 до момента фиксирования миним. давления в системе. Установлено наличие в парообразной фазе третьего компонента — монофтористого брома в соответствии с ур-нием:

$$BrF_3 \text{ (газ)} + Br_2 \text{ (газ)} \rightleftarrows 3BrF \text{ (газ)}.$$ С. Бык

14651. **Физические свойства некоторых фтористых соединений и их растворов. Часть 2. Система шестифтористая сера — пропан. Клегг, Роулинсон** (The physical properties of some fluorine compounds and their solutions. Part 2. The system sulphur hexafluoride + propane. Clegg H. P., Rowlinson J. S.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 10, 1333—1340 (англ.)

Измерены давления пара и плотности смесей пропана (I) и шестифтористой серы (II) в интервале т-р от 21° до крит. точек. Методика измерений описана ранее (РЖХим, 1954, 44402). Обнаружены значительные положительные отклонения от закона Рауля; в системе образуется азеотропная смесь ~ 15 мол. % I. Кривые зависимости крит. давления и крит. т-ры от состава проходят через минимум вблизи состава азеотропной смеси. Приведены зависимости ортобарич. объема жидкой фазы и крит. объема, а также ортобарич. плотности от состава. Арифметич. среднее и куб. разности ортобарич. плотностей линейно уменьшаются с ростом т-ры. Отклонения исследованных р-ров от идеальных авторы объясняют более слабым взаимодействием между молекулами I и II, чем между молекулами I—I и II—II. Часть I см. РЖХим, 1956, 64439. В. Фирсов

14652. **Волюметрические и фазовые соотношения в системе азотная кислота — вода. Даффи, Коркоран, Сейдж** (Volumetric and phase behavior in nitric acid — water system. Duffy C. H., Corcoran W. H., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, Part 1, 431—433 (англ.)

Измерены при т-рах 88, 104, 138 и 171° и давлениях *p* до 350 *кГ/см*² уд. объемы *v* трех смесей HNO_3— H_2O, содержащих 0,01964, 0,07674 и 0,2006 вес. доли (*w*) H_2O. Определены т-ры начала кипения ($t_к$) смесей и построены кривые: изотермы $p - v$ с указанием положения точек $t_к$ на них, $p - t_к$ для различных смесей, изобары $v - w$, изотермы $t_к$ в координатах $p - w$. Опыты проводились в аппаратуре и по методике, описанным ранее (РЖХим, 1955, 1807). Содержание примесей в исходной HNO_3 было < 0,001 вес. доли. Показано, что в гетерогенной области равновесное давление быстро уменьшается с увеличением *w* воды в смеси. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других авторов. С. Бык

14653. **Равновесие жидкость — пар в системе этиловый спирт — *н*-гептан при низком давлении. Кац, Ньюман** (Vapor — liquid equilibria for ethyl alcohol—*n*-heptane at low pressure. Katz Kurt, Newman Morris), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 137—141 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар в бинарной системе этиловый спирт (I)— *н*-гептан (II) при *p* 760, 400 и 180 *мм* рт. ст. Опыты проводились на работающем по циркуляционному принципу приборе, конструкция которого подробно описана. Состав равновесных фаз определялся пикнометрически с ошибкой ≤ ± 0,2%. На основании эксперим. данных вычислены коэфф. активности I (γ_1) и II (γ_2). По методу Редлиха — Кистера, путем построения *S*-образных изобар $\lg \gamma_1/\gamma_2 = f(x)$, где *x* — конц-ия I в жидкой фазе, проверено термодинамич. соответствие полученных результатов. Для трех давлений построены симметричные кривые $\gamma_i = f(x_i)$ и кривые $y = f(x)$, где *y* — конц-ия I в парах. Вычислены константы *A*, *B* и *D* в ур-ниях ван-Лаара и установлен характер зависимости этих констант от т-ры. Показано, что найденное экспериментально соотношение *A/D* качественно согласуется с теорией. С. Бык

14654. **Равновесие жидкость — пар в бинарных системах метана с углеводородами различных групп. Саввина Я. Д., Великовский А. С.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1596—1605

Исследовано равновесие жидкость — пар в бинарных системах из метана с 2,2,3-триметилбутаном, *н*-нонаном, циклогексаном, бензолом и толуолом в интервале т-р 40—150° и давлениях, включающих критические. Исследования проводились статич. методом. Приведена схема установки и описана методика измерений и отбора проб. Для каждой системы получено 6 изотерм «давление — состав». На основании эксперим. и литературных данных приведено сопоставление растворимости углеводородов различных групп (парафиновых, ароматич., нафтеновых) в метане и метана в этих углеводородах, вплоть до крит. давления. С. Бык

14655. **Равновесные соотношения жидкость — пар в системе этан — циклогексан. Кей, Алберт** (Liquid — vapor equilibrium relations in the ethane—cyclohexane system. Kay Webster B., Albert Robert E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, Part 1, 422—426 (англ.)

Найдены соотношения $P - V - T - x$ для системы этан — циклогексан в условиях равновесия жидкой и парообразной фаз. На аппаратуре и по методике, подробно описанным ранее (РЖХим, 1953, 8195), определены давления, т-ры, объемы и составы смесей. На основании полученных данных вычерчены граничная кривая давление — т-ра и кривая т-ра — плотность для смесей различного состава. Вычислены константы $K = y/x$ для этана и циклогексана в интервале т-р от —17,8 до 260° и давл. 7—91 *ат*. С. Бык

14656. **Давление паров нафталина над тетралином. Ридль, Брокль, Дворжакова** (Tense

par naftalenu nad tetralinem. Riedl R., Brokl M., Dvořáková M.), Paliva, 1955, **35**, № 7, 195—197 (чеш.; рез. русс., нем.)

Исследование поглощения тетралином паров нафталина. З. Бобырев

14657. Давление пара фосфорных кислот. Харбанда (Vapour pressure of phosphoric acids. Kharbanda P.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 374, 120 (англ.)

Описывается основанная на использовании ур-ния $\lg P = A - B / (t + C)$ номограмма для определения давления пара водн. р-ров фосфорных к-т в интервале конц-ий P_4O_{10} 0—92 вес. % и т-рах, соответствующих абс. давл. 1—1000 *мм* рт. ст. В. Коган

14658. Экстракция уксусной кислоты из воды. 4. Данные по равновесию пар — жидкость в тройной системе. Гарнер, Эллис, Пирс (Extraction of acetic acid from water. 4. Ternary — vapour —liquid equilibrium data. Garner F. H., Ellis S.R.M., Pearce C. J.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 6, 273—278 (англ.)

Приведены данные по равновесию пар — жидкость для тройной системы этилацетат — уксусная к-та — вода. Сравниваются различные методы расчета равновесия пар—жидкость для указанной системы на основании данных для двойных составляющих систем; лучшую сходимость с эксперим. данными дает метод линейной интерполяции (отклонения не более 5%). Указывается на возможность предсказания равновесного состава паров в области расслаивания. Часть 3 см. РЖХим, 1956, 15560. М. Жихарев

14659. Равновесие жидкость — пар в системе ацетон—бензол — этилендихлорид. Канджар, Хорни, Ротфус (Vapor—liquid equilibrium in acetone—benzene—ethylendichloride system. Canjar L. N., Horni E. C., Jr, Rothfus R. R.), Industr and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part 1, 427—430 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость—пар тройной системы ацетон (I)—бензол (II)—этилендихлорид (III) и бинарных систем: I—II, I—III и II—III при p=760 *мм* рт. ст. Опыты проводились на приборе типа Отмера; состав равновесных фаз определялся по плотности и показателям преломления. Эксперим. результаты представлены на треугольных диаграммах. Вычислены коэфф. активности I ($\gamma_а$), II ($\gamma_б$) и III ($\gamma_э$) и построены кривые $\log \gamma_б / \gamma_э$, $\log \gamma_а / \gamma_э$, $\log \gamma_а / \gamma_б$ в зависимости от состава соответствующих бинарных систем. С. Бык

14660. Исследование тройных смесей этанол — вода— изоамиловый спирт. Метюшев Б. Д., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, вып. 15, 80—85

Проведены испытания металлич. аппарата, изготовленного по схеме Карей и Льюиса (Carey I. S., Lewis W. K., Industr. and Engng Chem., 1932, № 24, 882), и стеклянного аппарата, выполненного по схеме ВНИИГСа и предназначенных для изучения равновесий жидкость — пар. Даны схемы и описания обоих приборов. Контрольные опыты проводились на системе этанол — вода. Расхождения между литературными и опытными данными не превышали 1,9% при работе на стеклянном аппарате и 5,4% — на металлич. Проверена возможность применения метода Кучерова для определения содержания изоамилового спирта (I) при исследовании тройных смесей этанол — вода — I (результаты исследований представлены таблицей). Установлено, что при анализе указанных смесей метод Кучерова дает относительную погрешность в определении I, не превышающую 0,75%. Ю. Заверняев

14661. Физика сверхвысоких давлений. Кусс (Physik der höchsten Drucke. Kuss E.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, **28**, № 3, 141—152 (нем.)

Обзор. Библ. 25 назв. О. Г.

14662. Фазовое превращение в модели неидеального газа Фусими — Темперли. Кацура (Phase transition of Husimi — Temperley model of imperfect gas. Katsura Shigetoshi), Progr. Theoret. Phys., 1955, **13**, № 6, 571—586 (англ.)

Показано, что в модели неидеального газа, в которой учитывается взаимодействие каждой частицы со всеми остальными (РЖФиз, 1956, 6661), сингулярная точка рядов Майера не является точкой конденсации. Изотерма, полученная из канонич. функции распределения, имеет метастабильную часть, в то время как большое канонич. распределение приводит к горизонтальному участку на изотерме. Автор показывает, что рассматриваемая модель не противоречит теории Майера и некоторым другим теориям (Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., 1952, **87**, 404, 410; Ikeda K., Буссэйрон кэнкю, 1952, № 57; РЖХим, 1956, 46331; Proc. Int. Conf. Theor. Phys., 1953, 544). В. Урбах

14663. О флюктуациях плотности в твердых телах и жидкостях. Борелиус, Сандин (On density fluctuations in solids and liquids. Borelius G., Sandin A.), Arkiv fys., 1956, **10**, № 2, 187—196 (англ.)

Дана колич. трактовка развитого в предыдущей работе (РЖХим, 1955, 9181; РЖФиз, 1955, 21515) представления о плавлении как о структурном превращении типа разупорядочения: резкое возрастание энтропии связано с тем, что при повышении т-ры тепловое движение открывает для атомов возрастающее число новых мест; чтобы согласовать это с малым изменением объема при плавлении, авторы предполагают, что связанное с появлением пустых мест расширение носит локальный флюктуационный характер и компенсируется локальными сжатиями. Предлагается эмпирич. зависимость между изменениями объема и давления при сжатии в виде $(\Delta p + \alpha)(\Delta V + \beta) = \alpha\beta$, где параметры α и β в первом приближении принимаются постоянными; отсюда следуют соотношения $2 / \alpha = - d\,(dV / dp) / dV$ и $\beta / V = \alpha\varkappa$, где $\varkappa$ — сжимаемость. Считая флюктуации малыми, авторы находят $\Delta\bar{U} / \Delta\bar{V} = 3\alpha / 2$, где $\Delta\bar{U}$ — потенциальная энергия на 1 *г-атом*. Кроме того, $\alpha = 2\Delta U_1 / 3\Delta V_1$, где ΔU_1 и ΔV_1 — изменения при плавлении. На основании эксперим. данных для ряда металлов подсчитаны α по всем трем ф-лам, причем $\Delta\bar{U}$ взято из теории Дебая; получены близкие значения для каждого металла. По ф-ле $\beta / V = \alpha\varkappa$ вычислены β для этих же металлов и оценен порядок изменения объема за счет флюктуации. В. Урбах

14664. Полярность, молярные теплоты плавления и температуры плавления органических соединений. Полиморфные превращения вблизи точки плавления и теплоты этих превращений. Пирш (Polarität, molare Schmelzwärme und Schmelzpunktslage organischer Verbindungen. Polymorphe Umwandlungen im Schmelzpunktsbereich und deren Umwandlungswärmen. Pirsch J.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 2, 216—225 (нем.)

Для ряда производных фталевого ангидрида определялись т-ры затвердевания и понижения т-р затвердевания при растворении в них различных в-в; рассчитаны теплоты плавления Q следующих соединений (первое число — т. пл., второе — Q в *ккал/моль*): 1) α-цис-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида 165,1,17; 2) α-цис-3,6-эндометилен-гексагидрофталевого ангидрида 167,7, 1,19; 3) α-цис-3,6-эндоэтилен-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида 147, 1,07; 4) цис-3,6-эндоэтилен-гексагидрофталевого ангидидрида 187,1,47;5) дибром-

α-цис-3,6-эндометилен-гексагидрофталевого ангидрида 207, 8,52;6) дибром-β-цис-3,6-эндометилен-гексагидрофталевого ангидрида 248,5,30;7)β-цис-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида 142, 7,20; 8) дигидро-α-дициклопентадиендибромида 64, 4,84. Значения Q первых четырех соединений подтверждают ранее сделанный автором вывод (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1937, **70**, 12), что величина Q органич. соединений в основном зависит от пространственной формы молекул. Изменение же электрич. зарядов и их перераспределение в молекуле, которое происходит при замене одних групп атомов другими, не нарушает закономерности между т-рой плавления и Q соединения, характерной для данного вида пространственной формы молекул, а только сдвигает положение точки на прямой, выражающей эту закономерность. Эта закономерность у молекул, имеющих шарообразную форму, нарушается только тогда, когда в точке плавления у в-ва происходит ротационное или полиморфное превращение. У соединений 5, 6 и 7 имеется полиморфное превращение, что вызывает значительное увеличение Q. В этих случаях, пользуясь аналогией в пространственном строении этих соединений с соединениями, где отсутствуют превращения в точке плавления, можно определить долю тепла, отвечающую только превращению или только плавлению. Т. Резухина

14665. Модуль сдвига в некоторых металлах вблизи точки плавления. Бордони, Нуово (Tangential modulus in some metals near the melting point. Bordoni P. G., Nuovo M.), Nuovo cimento, 1955, **1**, Suppl. № 2, 155—158 (англ.)

Динамическим методом измерены модули сдвига C для Pb, Bi и Sn при разных т-рах (от $\sim 0{,}5\, T/T_м$ до $\sim 0{,}95\, T/T_м$, где $T_м$ — т-ра плавления в °K). C имеют примерно одинаковый температурный ход (медленно убывают при $T/T_м \to 1$). Полученные результаты противоречат теоретич. закону Сазерленда, согласно которому C должен заметно убывать еще при т-рах, сравнительно далеких от $T_м$; в действительности $C > 0{,}5\, C_{T=0}$ даже при $T = 0{,}97\, T_м$. Тот факт, что $C \to 0$ резко в температурном интервале $< 0{,}03\, T_м$, подтверждает структурную теорию, согласно которой плавление связано с нарушением устойчивости кристаллич. решетки.

В. Урбах

14666. Изучение превращения кристаллов оксиформиата бериллия. Жаффе, Бертран (Étude d'une transition présentée par les cristaux d'oxyformiate de beryllium. Jaffray Jean, Bertrand Roger), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 19, 1269—1270 (франц.)

Для кристаллов $(HCOO)_6OBe_4$ (I) в интервале от −180 до +50° термографически установлено наличие единственного превращения при +6±2°, являющегося превращением второго рода — ему отвечает максимум объемного коэфф. расширения и острый максимум уд. теплоемкости между +2 и +5°. Приведена таблица значений мол. теплоемкости I между 146 и 296° K. Рентгенографически показано отсутствие заметных изменений структуры кристаллов I при +6°. Подчеркивается отличие I от оксиацетата, значительно более богатого превращениями в кристаллич. состоянии (Jaffray J., Deuxième réunion de chimie physique sur les changements de phase. Paris, 1952, p. 267).

Ю. Третьяков

14667. Схема термических превращений гидратов окиси алюминия. Терсиян, Папе (Schéma des transformations thermiques des hydrates d'alumine. Tertian Robert, Papée Denis), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 22, 1575—1577 (франц.)

Схема взаимного превращения гидратированных окислов алюминия (гидраргиллита, байерита и бёмита) и их перехода через промежуточные формы (χ, η, γ, κ, θ, δ), получаемые при 400—1000°, в стабильную α-форму Al_2O_3 основана на предшествующих работах авторов (РЖХим, 1954, 10191, 21502; 1956, 42388, 38983), установивших возможность получения всех указанных форм из одного образца гидраргиллита (при размере частиц 1 μ). Промежуточные формы Al_2O_3 следует рассматривать как полиморфные модификации, причем отрицается роль загрязнений. Схема указывает области существования отдельных форм и их взаимосвязь. Результаты усложняются в случае, если размеры кристаллов превышают несколько μ, вследствие частичного превращения гидраргиллита в бемит в начале дегидратации.

Б. Анваер

14668. Полиморфный фазовый переход оксиацетата бериллия $Be_4O(CH_3COO)_6$. Мамотани, Сэки, Тихара, Суга (Polymorphic phase transition of beryllium oxyacetate $Be_4O(CH_3CO_2)_6$. Momotani Masanobu, Seki Syuzô, Chihara Hideaki, Suga Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 5, 325—330 (англ.)

Методами дифференциального термич. анализа, дилатометрич. исследованиями, измерениями давления пара и теплоемкости изучены фазовые переходы кристаллов $Be_4O(CH_3COO)_6$. Переход при ~40° обнаруживается на кривой теплоемкости (кривая λ-типа). Переход при 148° очень резко обозначается на кривой изменения объема и обнаруживает явление гистерезиса. Высокотемпературная модификация (>148°) принадлежит к так называемым пластич. кристаллам, что подтверждается оценкой энтропии в точках перехода и плавления. На кривой изменения объема наблюдаются также слабо выраженные скачки при 32, 42, 77 и 124,5°. Переход 148° является типичным переходом первого рода (ход кривой давления пара и объема). Однако точка перехода чувствительна к предыстории кристалла и сдвигается в сторону более высоких т-р в случае предварительной механич. обработки образца. Переход при ~40° — переход высшего порядка, происходящий с изменением структуры. Высказаны соображения о молекулярном строении исследованного соединения. Расчет, исходящий из классич. рассмотрения этого перехода (молекула — жесткий ротатор с осевой симметрией), в первом приближении согласуется с экспериментом.

Т. Хоцянова

14669. Дифференциальный термический анализ Na_2SO_4. Дасгупта (Differential thermal analysis of Na_2SO_4. Dasgupta D. R.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 3, 170—172 (англ.)

Исследованы превращения безводн. Na_2SO_4 методом записи дифференциальных кривых нагревания и охлаждения в интервале 0°—400°. На кривой нагревания термич. эффект при 215° отвечает переходу Na_2SO_4 V → Na_2SO_4 III, описанному ранее (Kracek F. C., J. Phys. Chem., 1929, **33**, 1284). На кривой охлаждения при 225° отмечается эффект перехода Na_2SO_4 II → Na_2SO_4 III; структура последнего была определена автором ранее (РЖХим, 1954, 40909; 1955, 3358). Эффект при 140° автор объясняет переходом Na_2SO_4 III → Na_2SO_4 IV. При 230° происходит превращение Na_2SO_4 IV → Na_2SO_4 II.

Е. Банашек

14670. Искусственные льдообразующие ядра. Мейсон, Халлетт (Artificial ice-forming nuclei. Mason B. J., Hallett J.), Nature, 1956, **177**, № 4511, 681—683 (англ.)

При работе со спектрально чистыми в-вами в спец. камере найдено, что только AgJ, PbJ_2 и $HgCl_2$ способны вызывать образование льда из переохлажд. облака при т-рах соответственно —5, —7 и —25°. Остальные испытанные в-ва (йодиды NH_4, Na, Cd, Co, Hg и Tl; $AgNO_3$, Ag_2SO_4, Ag_2S, $PbCl_2$, NaCl и J_2) не вызывают образования льда выше —40°. Некоторые результаты

прежних опытов объясняются тем, что применявшиеся в-ва были загрязнены следами J_2 или Ag. Способность к образованию льда связана с близостью параметров кристаллов AgJ, PbJ_2, и H_2O. Не установлено, какая из форм AJg, гексагональная или кубическая, более эффективна. При получении аэрозоля в восстановительной среде AgJ в поверхностных слоях частичек может восстанавливаться до металлич. Ag; этот эффект увеличивается при облучении УФ-светом, чем объясняется потеря льдообразующих свойств AgJ при солнечном освещении. Б. Анваер

14671. **Линейная скорость кристаллизации. Применение к ксиленолам.** Боно (Vitesse de cristallisation linéaire. Application aux xylénols. Bono David), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1769—1772 (франц.)

Кристаллизация ксиленолов (I) наблюдалась в капиллярной трубке, содержащей переохлажденную исследуемую жидкость и помещенную в термостат. При затравке начиналась кристаллизация, линейная скорость которой регистрировалась. Макс. линейная скорость кристаллизации ксиленолов не зависит от внутреннего диаметра трубки, но чувствительна к толщине стенок и больше для более чистых препаратов. Макс. линейная скорость кристаллизации (в *мм/мин*) составляет: 3000 ± 150, 810 ± 10, 300 ± 5, 132 ± 3, 280 ± 5 для 1,2,6-I; 1,2,3-I; 1,2,5-I; 1,3,4-I и 1,3,5-I соответственно. По мнению автора, макс. линейная скорость кристаллизации может служить критерием чистоты изученных диметилфенолов. Ю. Третьяков

14672. **Аллотропия некоторых ксиленолов.** Боно (Allotropie de quelques xylénols. Bono David), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 20, 1396—1397 (франц.)

На кривых линейной скорости кристаллизации 1,3,5- и 1,2,5-ксиленолов имеется ряд ступенек, связанных с существованием различных кристаллич. форм; они получаются при кристаллизации переохлажд. жидкости, если в нее вводится твердая затравка при соответствующей т-ре. Термографически установлено существование обратимого превращения для 1,3,5-ксиленола при 44° и двух энантиотропных превращений для 1,2,5-ксиленола при 40 и 50°. Дилатометрич. анализ подтвердил превращение 1,3,5-ксиленола при 40°. Ю. Третьяков

14673. **Изучение полиморфизма. Часть VII. Линейная скорость полиморфного превращения четырехбромистого углерода из кубического в моноклинный.** Хартшорн, Свифт (Studies in polymorphism. Part VII. The linear rate of polymorphic transformation of cubic to monoclinic carbon tetrabromide. Hartshorne N. H., Swift P. McL.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3705—3720 (англ.)

Измерена линейная скорость v перехода от куб. к моноклинной модификации CBr_4 в тонких поликристаллич. пленках вблизи точки превращения T_0, для которой авторы нашли значение 46,90°. v постоянна во времени, но для предварительно отожженных (до $\sim 50°$) пленок v несколько затухает во времени, что может быть связано с грануляцией пленки при отжиге. Для CBr_4 v значительно больше, чем для перехода $\beta \rightarrow \alpha$ серы при тех же пересыщениях. Зависимость v от т-ры (т. е. от степени пересыщения) не следует ни линейному закону, ни ур-нию, основанному на теории двумерного образования ядер кристаллизации (Dunning, Disc. Faraday Soc., 1949. 5. 194). Найденная зависимость близка к квадратичной ($dv/dT \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_0$). Если, как и для серы, принять, что энергия активации того же порядка. что и энергия возгонки, то эксперим. значения v в исследованной области не противоречат дислокационной теории роста кристаллов (Burton, Cabrera, Frank, Philos. Trans. Roy. Soc., London, 1950—1951, **A243**, 229). Часть VI см. J. Chem. Soc., 1951, 1097. В. Урбах

14674. **Резолюция 3-го Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 7, 1579—1582

14675. **О дифференциальном термическом анализе.** Дал (Notities over de differentieel thermische analyse. Dal P. H.), Klei, 1956, **6**, № 9, 477—481 (голл.)

14676. **К вопросу о закономерностях поведения изотерм магнитного вращения плоскости поляризации.** Коваленко Н. И., Научн. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-та, Саратов, 1955, 522—523

С целью выяснения характера взаимного влияния компонентов двойных жидких систем на их оптич. активность, в частности на изменение магнитного вращения плоскости поляризации, изучены 25 систем, принадлежащих к классам нормальных систем, а также систем с ассоциацией или распадом ассоциированного компонента. В результате анализа изотерм магнитного вращения плоскости поляризации автор считает необходимым допустить, что величина константы Верде компонентов существенно меняется в зависимости от конц-ии. По характеру указанных изменений изученные системы подразделены на 3 группы: 1) с линейной, 2) с квадратичной, 3) с более сложной зависимостью константы Верде от конц-ии. В. Цукерман

14677. **Растворимость хлора в четыреххлористом титане и растворимость двуокиси углерода и кислорода в хлоре.** Крив, Мейсон (The solubility of chlorine in titanium tetrachloride and of carbon dioxide and oxygen in chlorine. Krieve Walter F., Mason David M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 374 (англ.)

Определены растворимость хлора в жидком $TiCl_4$ при 20° и 30° в смесях с содержанием 25—70 мол. % хлора, растворимость CO_2 в жидком хлоре при 0° и 25° вплоть до содержания CO_2 6,6 мол. % и растворимость O_2 в жидком хлоре при 25° при содержании O_2 до 1,7 мол. %. Опыты проводились в бомбе из нержавеющей стали, куда вводились определенные кол-ва растворяемого газа. После установления равновесия измерялось давление в бомбе и из полученных значений парц. давления вычислялась растворимость. Исследованные системы характеризуются незначительным отклонением от закона Рауля. С. Бык

14678. **Современное состояние термографии солей и пути ее развития.** Берг Л. Г., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 567—570

Излагаются основы использования термографич. метода для исследования различных в-в и их смесей. И. Рассонская

14679. **К вопросу об аддитивности механических свойств металлических сплавов — смесей.** Савицкий Е. М., Барон В. В., Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 86—96

Измерена твердость литых и деформированных сплавов эвтектич. систем Al — Si, Mg — Si, Mg — Ge, Cu — Si, Al — Cu, Ni — Si и Co — Si при ряде т-р. Более твердые составляющие этих систем: Si, Mg_2Si, Mg_2Ge, Cu_3Si, $CuAl_2$, Ni_2Si, NiSi, CoSi, $CoSi_2$ имеют более высокую т-ру плавления, чем соответствующие эвтектич. составы. Показано, что при резком различии твердости составляющих последняя меняется не аддитивно, что объясняется распределением мягкой составляющей по границам зерен. Металлокерамич. обработка способствует более равномерному смешению и получению образцов с твердостью, близкой к аддитивной. Н. Лужная

14680. **Структура и диаграмма состояния системы тантал — водород между —145 и 70°.** Уэйт, Уоллес, Крейг (Structures and phase relationships in the tantalum — hydrogen system between —145 and 70° C. Waite T. R., Wallace W. E., Craig R. S.), J. Chem. Phys. 1956, **24**, № 3, 634 (англ.)

На основании измерения электросопротивления, рентгенографич. исследования твердых фаз системы Ta—H и данных по измерению их теплоемкости (Kelly K. K., J. Chem. Phys. 1940, 8, 316) построена диаграмма состояния. Замеченная Келли аномалия теплоемкости объяснена образованием гидрида Ta_2H, устойчивого при т-рах < 300° К. Рентгенографически исследованы структурные превращения Ta_2H. Н. Лужная

14681. **Определение активности натрия в сплавах натрия со свинцом при высоких температурах. Портер, Фейнлейб** (Determination of the activity of sodium in sodium-lead alloys at high temperatures. Porter Bernard, Feinleib Morris), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 5, 300—303 (англ.)

Определена активность Na в сплавах Na с Pb методом измерения э. д. с. концентрационной ячейки $Na|Na^+|Na_xPb_y$ при т-рах до 820°. Сплавы помещались в блок из окиси алюминия, пропитанной Na_2CO_3. Опыты проводились в атмосфере Ar. Результаты измерения активности экстраполированы до 1010°. Контрольные эксперименты с ячейкой $Na_xPb_y|Na^+|Na_zPb_u$ при т-рах до 1010° дали отношение активностей, согласующееся с отношением величин, полученных экстраполяцией, с точностью 5—10%. Температурная и концентрационная зависимость активности Na приблизительно линейна в полулогарифмич. шкале. Д. Белащенко

14682. **Растворимость цинка в металлических соединениях Cu_2Mg и Cu_2Cd. Гладышевский Е. И., Крипякевич П. И.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, 27, 209—211

Исследована растворимость цинка в Cu_2Mg и Cu_2Cd рентгенографич. методом (фазовый анализ и прецизионное определение периодов решетки) на образцах, отожженных при 400° и закаленных. Растворимость Zn в Cu_2Mg, в согласии с данными, полученными ранее (Михеева В. И., Крюкова О. Н., Изв. сектора физ.-хим. анализа, 1950, 20, 76), составляет от 2 до 6 ат. %, причем период решетки меняется от 7,020 до 7,182 kX. Растворимость цинка в Cu_2Cd значительно ниже, ~3%, и период решетки меняется от 5,013 до 5,016 kX. Авторы объясняют это (при помощи теории энергетич. зон Бриллюэна) большей электронной емкостью Cu_2Mg. Вычисленные величины предельной электронной конц-ии для Cu_2Mg (1,72) и Cu_2Cd (1,36) хорошо согласуются с данными по растворимости Zn в этих соединениях. Н. Лужная

14683. **К теории распада сплавов с выделением химического соединения. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А.**, Физ. металлов и металловедение, 1955, 1, № 2, 311—315

Дан термодинамич. расчет общего случая распада сплава двух металлов, в кристаллич. решетку которого внедрены атомы третьего элемента, на хим. соединение этого элемента с металлами и твердый р-р измененного состава. Расчет для 1-й фазы, представляющей собой твердый р-р, произведен статистически с учетом лишь конфигурационной части свободной энергии. Полагают, что распадающийся сплав имеет гранецентрированную куб. решетку и энергия взаимодействия атомов не зависит от т-ры и состава сплава. Ю. Третьяков

14684. **О механизме мартенситных превращений гранецентрированной кубической структуры в объемноцентрированную тетрагональную структуру. Судзуки** (Mechanisms for the development of martensitic transformation of a face-centred cubic structure into a body-centred tetragonal structure. Suzuki Hideji), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1954, A 6, № 1, 30—49 (англ.)

14685. **Система TiO_2— SiO_2. Де-Врист, Рой, Осборн** (The system TiO_2— SiO_2. DeVries R. C., Roy Rustum, Osborn E. F), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, 53, № 9, 525—540 (англ.)

Изучена диаграмма состояния системы TiO_2 (I) — SiO_2 (II) методами термич., кристаллооптич. и рентгенофазового анализа. I и II образуют эвтектику при 1550±4° и 10,5% I, что соответствует литературным данным. На ветви кристаллизации I выше 1780±10° в области 19—93% I установлено расслоение на две жидкие фазы. Данные о наличии в системе твердых р-ров (Riecker R. W., Hummel F. A., J. Amer. Ceram. Soc., 1951, 34, 271) не подтвердились. Молярная рефракция указывает, что в стеклах этой системы координационное число $Ti^{4+}<6$. Е. Банашек

14686. **Строение ионных жидкостей. Часть 1. Электропроводность и вязкость расплавленных солевых систем AgCl — AgBr, $PbCl_2$—$PbBr_2$, AgCl — $PbCl_2$, AgCl — KCl, AgBr — KBr. Харрап, Хейман** (The constitution of ionic liquids. Part 1. The electric conductivity and viscosity of the molten salt systems, AgCl + AgBr, $PbCl_2$ + $PbBr_2$, AgCl + + $PbCl_2$, AgCl + KCl, AgBr + KBr. Harrap B. S., Heymann E.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 2, 259—267 (англ.)

Методами, описанными ранее (Bloom и др., Proc. Roy. Soc., 1947, A188, 392, 1948, 194, 237), изучена зависимость эквивалентной электропроводности (Λ) и вязкости (η) от т-ры и состава для систем: AgCl — AgBr, $PbCl_2$—$PbBr_2$, AgCl — $PbCl_2$, AgCl — KCl, AgBr — KBr. По ранее опубликованному ур-нию авторов (Proc. Roy. Soc. 1947, A188, 392) $\Lambda = \text{const}\cdot\exp(-C/RT)$ (C — энергия активации миграции ионов) и ур-нию (Dunn, Trans. Faraday Soc., 1926, 22, 401; Andrade, Philos, Mag., 1934, 17, № 7, 698) $\eta = \text{const}\cdot\exp(\Delta E_{(\text{вяз.})}/RT)$ ($\Delta E_{(\text{вяз.})}$ — энергия активации вязкого течения) рассчитаны C и $\Delta E_{(\text{вяз.})}$; для всех систем $\Delta E_{(\text{вяз.})} > C$. Поскольку ур-ние Френкеля (Френкель Я И. Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АНСССР, 1945) не описывает изменения $\Lambda_{(\text{смеси})}$ в зависимости от изменения состава указанных систем, авторы ставят под сомнение целесообразность применения «критерия идеальности» Френкеля (в идеальной смеси $\Lambda_{(\text{смеси})}$ определяется только $\Lambda_{(\text{общего иона})}$. Показано, что отклонение $\Lambda_{(\text{смеси})}$ от аддитивного значения зависит от величины и заряда замещающего иона. Изотермы вязкости перечисленных систем подобны по форме изотермам идеальных бинарных неполярных жидких систем. И. Соколова

14687. **Строение ионных жидкостей. Часть 2. Вязкость расплавленных солевых систем $PbCl_2$ — KCl, $CdCl_2$— KCl, $CdCl_2$— NaCl, $PbCl_2$—$CdCl_2$. Харрап, Хейман** (The constitution of ionic liquids. Part 2. The viscosity of the molten salt systems, $PbCl_2$+ KCl, $CdCl_2$+ KCl, $CdCl_2$+ NaCl, $PbCl_2$+ $CdCl_2$. Harrap B. S., Heymann E.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 2, 268—276 (англ.)

В широком интервале т-р изучена вязкость систем $PbCl_2$— KCl, $CdCl_2$— KCl, $CdCl_2$— NaCl, $PbCl_2$— $CdCl_2$. Изотермы электропроводности и молярных объемов систем $PbCl_2$— KCl и $CdCl_2$— KCl свидетельствуют об образовании в расплавах комплексных ионов (Bloom, Heymann, Proc. Roy. Soc., 1947, A 188, 392; Boardman, и др., J. Phys. Chem 1949, 53, 375). Изотермы тех же свойств системы $PbCl_2$—$CdCl_2$ указывают на увеличение при смешении ионного характера расплава, вызываемого склонностью $CdCl_2$ давать автокомплексы, диссоциирующие при образовании смесей. Однако изотермы вязкости указанных систем не отражают присутствия комплексных ионов в расплавах. По мнению авторов, это несоответствие может быть объяснено тем, что относительный свободный объем (отношение общего свободного объема к эффективной величине единицы те-

чения) не изменяется, когда в расплаве образуется комплексный ион. И. Соколова

14688. Строение ионных жидкостей. Часть 3. Поверхностное натяжение расплавленных солей и их смесей. Бордман, Палмер, Хейман (The constitution of ionic liquids. Part 3. The surface tensions of molten salts and their mixtures. Boardman N. K., Palmer A. R., Heymann E.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 2, 277—286 (англ.)

Методом максим. давления в газовом пузырьке изучено поверхностное натяжение и его зависимость от т-ры для расплавов чистых солей и их смесей: KCl—NaCl, KBr—NaBr, AgCl — AgBr, AgJ — AgBr, $CdCl_2$ — $CdBr_2$, $CdCl_2$ — NaCl, $NaNO_3$— KNO_3, AgCl — $PbCl_2$, $PbCl_2$—KCl, $CdCl_2$ — KCl, $PbCl_2$ — $CdCl_2$, AgCl — KCl, AgBr — KBr. Рассчитано отклонение поверхностного натяжения эквимолярных смесей от величин поверхностного натяжения, вычисленных для идеальных систем по ур-нию Гуггенгейма (Guggenheim, Trans. Faraday Soc., 1945, **41**, 150), записанному в виде: $\gamma = \bar{\gamma} - (\Delta^2 a / 8kT)$, где $\bar{\gamma} = {}^1/_2(\gamma_A + \gamma_B)$; $\Delta = \gamma_B - \gamma_A$; γ_A, γ_B, γ — поверхностное натяжение чистых компонентов и их смеси; a — средняя площадь, занимаемая молекулой в поверхностном слое. Небольшое отрицательное отклонение поверхностного натяжения от идеального в смесях KCl — KBr, KBr — NaBr, AgCl — AgBr, $NaNO_3$ — KNO_3, $CdCl_2$ — $PbCl_2$, $CdCl_2$ — NaBr тем больше, чем значительнее разность ионных радиусов замещающих ионов. Резко выраженное отрицательное отклонение от идеальности в смесях $PbCl_2$ — KCl, $CdCl_2$ — KCl, по мнению авторов, наряду с данными по плавкости и электропроводности (Bloom, Heymann, Proc. Roy. Soc., 1947, **A188**, 392; Brandt, Jahrb. Min. Geol., 1911, 32, 630) указывает на присутствие в расплавах комплексных ионов $PbCl_3^-$ и $CdCl_3^-$. Значительное отрицательное отклонение поверхностного натяжения смесей AgCl—$PbCl_2$, AgCl — KCl, AgBr — KBr от идеальности объясняется координацией ионов Ag^+, Cl^- и Br^-. Смесь PbCl—$CdCl_2$ проявляет значительное положительное отклонение от идеальности. И. Соколова

14689. Криоскопия водных растворов солей. I. Системы NaCl — $CaCl_2$— H_2O и KCl — $CaCl_2$ — H_2O. Мун А. И., Дарер Р. С., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 834—837

Измерены т-ры замерзания систем NaCl — $CaCl_2$—H_2O (I) и KCl — $CaCl_2$— H_2O (II). Для системы I депрессия водн. р-ров (ΔT) аддитивна только в области малых конц-ий (до 1 моля на 1000 *г* H_2O), в области больших конц-ий зависимость ΔT от состава характеризуется кривыми, обращенными выпуклостью к оси абсцисс. У системы II отклонения от аддитивности выражены сильнее, что, по мнению авторов, связано с хим. взаимодействием между KCl и $CaCl_2$. С. Бык

14690. О влиянии радиуса катиона на энергию образования продуктов присоединения VII. Системы фторид щелочного металла — фторид свинца. Шмиц-Дюмон, Бергерхофф (Über den Einfluß des Kationenradius auf die Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen. VII. Die Systeme Alkalifluorid Bleifluorid. Schmitz-Dumont O., Bergerhoff Günter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 314—329 (нем.)

Методом термич. анализа и рентгенографически изучены двойные системы PbF_2 — MF (M — Na, K, Rb и Cs). NaF не образует с PbF_2 соединения, в остальных системах найдены соединения следующих типов: 1) $(M_nPb_{1-n})F_{2-n}$ (M — K, Rb, $n = 0{,}2 - 0{,}4$), соединения обоих элементов в высоко- и низкотемпературной (α- и β-соответственно) модификациях, т-ры инконгруэнтного плавления и т-ры превращения для солей K и Rb соответственно равны 645 и 300—315°, 600 и 350°; 2) $MPbF_3$ (M — Rb, Cs); $CsPbF_3$ в α- и β-модификациях, т. пл. 725°, т. превращения 615°; т-ра плавления соли Rb 560°; 3) K_4PbF_6, инкогруэнтная т. пл. 475°. На основании дебаеграмм установлены структуры обнаруженных соединений. При истолковании полученных результатов образование соединений и их структуры связываются с величиной радиуса M^+. Часть VI см. РЖХим, 1955, 23247. Ю. Заверняев

14691. Криометрия боратов и фосфатов в расплавленном хлориде натрия. Гаррисон (Cryométrie des borates et phosphates dans le chlorure de sodium fondu. Harrison Jonas), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 488—489 (франц.)

Изучена криометрия боратов и фосфатов в расплавленном NaCl (I). $NaBO_2$ и $LiBO_2$ ионизированы в расплаве соответственно более чем на 1 и 2 частицы, что указывает на частичную диссоциацию иона BO_2^- либо по ур-нию $BO_2^- = BO^+ + O^{2-}$, либо за счет ассоциации $Cl^- + BO_2^- \rightarrow ClBO + O^{2-}$. Криометрич. данные свидетельствуют о диссоциации $Na_2B_4O_7$ в расплаве по ур-нию $Na_2B_4O_7 \rightarrow 2Na^+ + 2B_2O_3 + O^{2-}$. Показано, что ортофосфаты диссоциируют только на PO_4^{3-} и ион металла, а $NaPO_3$ — на PO_3^- и Na^+, тогда как анионы PO_4^{3-} и PO_3^- сами не диссоциированы. Экстраполяция криометрич. кривой для $Na_4P_2O_7$ (II) свидетельствует о диссоциации II на 2 частицы, хотя в расплаве обнаружено существование ионов PO_3^- и PO_4^{3-}. Уменьшение общего числа частиц при диссоциации, по мнению автора, обусловлено окислением PO_3^- до PO_4^{3-} кислородом воздуха. Это предположение подтверждено опытами с эквимолекулярной смесью BaO и II в расплаве I. См. также РЖХим, 1956, 74371. Ю. Третьяков

14692. Тройная система из пяти ионов Na_2CO_3—K_2Cl_2— K_2SO_4. Семенцова А. К., Бергман А. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 922—996

Исследована визуально-политермич. методом диаграмма плавкости тройной системы Na_2CO_3— K_2Cl_2— K_2SO_4 (I), являющаяся стабильным диагональным сечением четверной взаимной системы Na, K ‖ Cl, SO_4, CO_3 с тройной эвтектич. точкой при 546°, отвечающей составу 31% K_2Cl_2, 44,5% K_2SO_4 и 24,5% Na_2CO_3. Поверхность кристаллизации системы I состоит из трех полей: K_2SO_4, K_2Cl_2 и Na_2CO_3. Поле Na_2CO_3 подразделяется на участки α-, β- и γ-модификаций, разделенных изотермами 640 и 604°. Поле K_2SO_4 разделено изотермами 856, 743 и 590° на участки α, β-, γ- и δ-модификаций. На кривой совместной кристаллизации Na_2CO_3— K_2SO_4 и K_2Cl_2— K_2SO_4 отмечены переломы при 590°, соответствующие полиморфному превращению K_2SO_4. Ю. Счеслёнок

14693. Тройная взаимная система из сульфатов и хлоридов лития и марганца. Лесных Д. С., Карманова З. М., Уч. зап. Ростовск. н/Д ун-та, 1955, **25**, вып. 7, 19—23

Необратимо-взаимная система Li, Mn ‖ Cl, SO_4 исследована визуально-политермич. методом. Поле кристаллизации $MnCl_2 \cdot 2LiCl$ имеет треугольную форму и заканчивается точкой двойного подъема. Хребтовая линия в поле кристаллизации $MnCl_2$ смещена на ~2,5% от диагонали $MnCl_2$— Li_2SO_4 в сторону $MnSO_4$, что указывает на некоторую обратимость в системе при т-рах плавления. В. Фирсов

14694. Комплексообразование и обменное разложение во взаимной системе из хлоридов и сульфатов натрия и кадмия. Бергман А. Г., Бакумская Е. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2405—2414

Исследованная визуально-политермич. методом си-

стема Cd, Na ‖ Cl, SO_4 относится к классу обратимо-взаимных адиагональных систем. Взаимная система имеет 8 основных полей кристаллизации: Na_2Cl_2, $CdCl_2$, $CdSO_4$, Na_2SO_4, $2NaCl \cdot CdCl_2$, $Na_2SO_4 \cdot CdSO_4$, $Na_2SO_4 \cdot 3CdSO_4$, $3Na_2SO_4 \cdot CdSO_4$. Приводятся составы и т-ры нонвариантных точек. Р-ции, протекающие в системе, выражаются ур-ниями: $2Na_2Cl_2 + CdSO_4 = Na_2Cl_2 \cdot CdCl_2 + Na_2SO_4$; $Na_2Cl_2 + 2CdSO_4 = CdCl_2 + Na_2SO_4 \cdot CdSO_4$; $Na_2Cl_2 + CdSO_4 = Na_2SO_4 + CdCl_2$. В системе Na_2SO_4— $CdSO_4$ в отличие от более ранних данных (Calcagni, Marotta, Gazz, 1914, 44, № 1, 487) установлено дополнительное превращение при 736° и 43,5% $CdSO_4$, отвечающее образованию $3Na_2SO_4 \cdot CdSO_4$. Н. Афонский

14695. **К вопросу о расслоении в расплавах хлоридов и сульфатов одно- и двухвалентных металлов. Лесных Д. С., Бергман А. Г.**, Уч. зап. Рост. н/Д ун-та, 1954, т. 20. Труды хим. фак., вып. 6, 19—31

Исследованы визуально-политермич. методом диаграммы ликвидуса необратимо-взаимной системы Li, Pb ‖ Cl, SO_4 и диагональных сечений систем Li, Cd ‖ Cl, SO_4; Li, Ag ‖ Cl, SO_4, Li, Ca, Cl ‖ Cl, SO_4 и Li, Sr ‖ Cl, SO_4. На основании полученных данных, а также имеющихся в литературе, сделано заключение, что расслоение в расплавленном состоянии происходит преимущественно в системах, имеющих в своем составе как катионы с 8- и 2-электронным внешним слоем, так и с внешней оболочкой из 18 или 18 + 2 электронов. В таких взаимных системах р-ция обмена резко сдвинута в сторону образования хлоридов металлов с внешними электронными структурами из 18 или 18 + 2 электронов и сульфатов металлов, катионы которых имеют во внешнем электронном слое 8 (2) электронов. Не обнаружено расслоения в расплавленном состоянии в хлорид-сульфатных системах с участием катионов со сходными внешними электронными структурами. Е. Банашек

14696. **Взаимная система из хлоридов и йодидов калия и свинца с внутренним гетерокомплексом. Ильясов И. И., Бергман А. Г.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 981—991

Изучена диаграмма плавкости взаимной системы K, Pb ‖ Cl, J (I). На стабильной диагонали KCl — PbJ_2 системы I обнаружен комплекс в виде двойного соединения (предполагаемый состав $PbJ_2 \cdot KCl$). В системе $PbCl_2$ — PbJ_2 установлено наличие комплекса $PbCl_2 \cdot PbJ_2$, плавящегося без разложения. Система I триангулирующим диагональным сечением PbJ_2—K_2Cl_2 и 6 адиагональными секущими делится на 8 фазовых треугольников. Поверхность ликвидуса состоит из 9 полей и одного добавочного, обусловленного наличием полиморфизма у PbJ_2. Р-ция обменного разложения в изученной системе доминирует над комплексообразованием. Система I отнесена к необратимо-взаимным с внутренним инкогруэнтным гетеросоединением. Ю. Счеслёнок

14697. **Четверная взаимная система из хлоридов и сульфатов лития, натрия и калия. Сообщение 1. Акопов Е. К., Бергман А. Г.** Ж. общ. химии, 1955, 25, вып. 1, 3—12

Исследованы визуально-политермич. методом диаграммы ликвидуса двух систем: Na_2SO_4— Li_2SO_4— K_2Cl_2 (I) и Li_2SO_4 —K_2SO_4— Na_2Cl_2 (II), являющихся внутренними нестабильными сечениями четверной взаимной системы Li, Na, K ‖ Cl, SO_4. Обнаружено двойное соединение $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, плавящееся с разложением при 550°. Состав четверной переходной точки системы Li, Na, K ‖ Cl, SO_4 (сечение II) отвечает 24% Na_2Cl_2, 51% Li_2SO_4, 25% K_2SO_4, т-ра 436°. Е. Банашек

14698. **Взаимная растворимость сжиженных газов и воды при комнатной температуре. Манхеймер** (Mutual solubility of liquefied gases and water at room temperature. Mannheimer Manfred), Chemist. Analyst, 1956, 45, № 1, 8—10 (англ.)

Описана аппаратура и методика изучения взаимной растворимости сжиженных газов и воды при комнатной т-ре и давлениях до 100 *кГ/см²*. Приведены данные по взаимной растворимости в системах: N_2O — H_2O (при 26°); H_2S — H_2O (25°); $(CH_3)_2O$ — H_2O (24°) и литературные данные по взаимной растворимости воды и сжиженных газов: CO_2, SO_2, SF_6, $CH_2 : CHOCH_3$; C_3H_8, CH_3Cl, $CH_2 : CH_2Cl$, CCl_2F_2, $CHClF_2$, CH_3CHF_2. С. Бык

14699. **Энтальпийная диаграмма водных растворов поваренной соли. Фабри** (Das Enthalpiediagramm wässriger Kochsalzlösungen. Fabry G.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1956, 14, № 3-4, 313—317 (нем.; рез. русс., англ., франц.)

Приводится и обсуждается диаграмма энтальпия — состав ($i - x$) для системы NaCl — H_2O. В. Коган

14700. **Четырехсотградусная изотерма системы H_2O — SiO_2 в пределах давления до 4000 кГ/см². Хитаров Н. И.**, Геохимия, 1956, № 1, 62—66

На основе эксперим. данных с учетом результатов, полученных автором ранее (Тр. IV конф. по эксперим. минер. и петрографии, 1952, вып. 2), построена изотерма системы H_2O — SiO_2 при 400° в интервале давл. 600—4000 *кГ/см²*. Данные опытов сведены в таблицу. Показано, что с ростом давления устойчивость кварца падает и при 4000 *кГ/см²* содержание SiO_2 в р-ре доходит до 3000 *мг/л*. Сопоставление результатов автора с имеющимися литературными данными для прилегающей области более низких давлений показало хорошее совпадение, особенно для давлений выше 1000 *кГ/см²*. Дополнительно построены изотермы системы H_2O — SiO_2 при 350, 450, 500 и 600°. Наибольшее падение устойчивости кварца наблюдается в р-рах NaOH. Г. Бабкин

14701. **Зависимость растворимости бихромата калия от состава смеси легкой и тяжелой воды при 25°. Чжан Цин-лянь, Чжан Жун-сэнь** (Dependence of the solubility of potassium dichromate on the composition of the mixture of light and heavy water at 25°. Chang Tsing-lien, Chang Jung-sen), 中國科學, Чжунго кэсюэ, Acta Sci. Sinica, 1955, 4, № 4, 555—561 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 61026.

14702. **О растворимости гидроокиси ниобия в минеральных кислотах. Курбатов Д. И., Деменев Н. В.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 944—945

Исследована растворимость $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (I) в р-рах минер. к-т следующих конц-ий: H_2SO_4 68—900 *г/л* при 20 и 65°; HNO_3 140—800 *г/л* при 20°, HCl 66—450 *г/л* при 20°. К-во I, перешедшей в р-р, определялось в виде Nb_2O_5 весовым методом, а также при помощи радиоактивного Nb^{95}. Растворимость I повышается с увеличением конц-ии к-ты; наибольшая растворимость наблюдается в р-рах H_2SO_4. С. Бык

14703. **Растворимость $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ в растворах хлорной кислоты. Шрейер, Бес** (The solubility of $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ in perchloric acid solutions. Schreyer James M., Baes C. F., Jr), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 11, 1179—1181 (англ.).

Методами, описанными ранее (РЖХим, 1955, 3440), исследована растворимость $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ (I) при начальных конц-иях U (6 +) (0—0,5 *M*) и фосфата (0—3,1 *M*) в 1*M* р-ре $HClO_4$ при 25°. Получена кривая зависимости общей конц-ии фосфата от общей конц-ии U (6 +). Процесс растворения представлен ур-ниями $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O + 2H^+ \rightleftarrows UO_2^{2+} + H_3PO_4 + 4H_2O$ и $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O + (x-1)H^+ \rightleftarrows UO_2H_xPO_4^{+(x-1)} + 4H_2O$. Растворимость

определяется ур-нием $S = [H_3PO_4] + [UO_2H_xPO_4^{+(x-1)}]$. Показано, что в случае избытка фосфорной к-ты образуются комплексы, где отношение фосфата к U (6 +) больше единицы. Сравнением величин pH в H_3PO_4 и насыщ. р-рах I в H_3PO_4 показано, что образующиеся в р-ре комплексы нейтральны. Изучена растворимость I в 0,1 — 1 *M* р-рах $HClO_4$. Ионная сила р-ра добавлением $NaClO_4$ поддерживалась равной 1,15. Наблюденное отклонение от прямой в логарифмич. координатах растворимость I — молярность $HClO_4$ указывает на образование в р-ре иона $UO_2H_3PO_4^{2+}$. В. Фирсов

14704. Исследование тройных систем $NaNO_3 — NH_4NO_3 — H_2O$, $KNO_3 — NH_4NO_3 — H_2O$, $RbNO_3 — NH_4NO_3 — H_2O$ методами физико-химического анализа при 25°. **Карнаухов А. С.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1027—1034

Методами исследования растворимости и микроструктуры изучены при 25° тройные системы $NaNO_3 — NH_4NO_3 — H_2O$ (I), $KNO_3 — NH_4NO_3 — H_2O$ (II) и $RbNO_3 — NH_4NO_3 — H_2O$ (III). В системе I обнаружено двойное соединение $2NaNO_3 \cdot NH_4NO_3$. Установлен состав р-ра (вес. %) переходной ($NaNO_3$ 28,41, NH_4NO_3 45,52, H_2O 26,07) и эвтонич. ($NaNO_3$ 21,02, NH_4NO_3 48,21, H_2O 30,75) точек. Система II дает двойное соединение $3KNO_3 \cdot NH_4NO_3$ и 2-сторонние твердые р-ры, образованные с одной стороны KNO_3 и двойной солью, с другой — NH_4NO_3 и двойной солью. Состав р-ра (в вес. %) переходной точки отвечает KNO_3 22,73, NH_4NO_3 43,81 и H_2O 34,09; эвтонич. точки KNO_3 20, NH_4NO_3 47 и H_2O 33. В системе III образуются сплошные твердые р-ры. Последний факт авторы объясняют близостью размеров ионных радиусов элементов, входящих в систему, а также одинаковой кристаллич. структурой $RbNO_3$ и NH_4NO_3. Ю. Заверняев

14705. Гетерогенные равновесия в водных тройных системах хлорида бериллия с хлоридами металлов первой группы. **Блидин В. П.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1281—1285

Изучены изотермич. методом при 25° гетерог. равновесия в тройных системах $BeCl_2 — NaCl — H_2O$, $BeCl_2 — KCl — H_2O$, $BeCl_2 — RbCl — H_2O$, $BeCl_2 — CsCl — H_2O$ и $BeCl_2 — CuCl_2 — H_2O$. Состав твердых фаз устанавливался методом «остатков» Шрейнемакерса. На основании полученных данных для каждой системы построены изотермы растворимости. Показано отсутствие в исследованных системох хим. соединений и твердых р-ров. В системах, содержащих NaCl и KCl, наблюдается сильное высаливающее действие $BeCl_2$. С. Бык

14706. Физико-химическое исследование системы хлористый кобальт — цитрат натрия в водной среде. **Мигаль П. К., Сычев А. Я.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 726—732

Проведено физ.-хим. исследование системы хлористый кобальт (I) — цитрат натрия (II) в водн. среде. Уд. электропроводность ρ системы I—II измерялась при 15, 25 и 50° в интервале конц-ий 0,01—1,00 *M*. Изотермы ρ проходят через острый минимум при соотношении I : II = 1 : 1, с повышением т-ры излом на изотерме становится более резким. Для конц-ий 0,01—0,1 *M* характерен минимум на изотермах и прямолинейность обеих ее ветвей; в интервале 0,5—1,00 *M* наблюдается также максимум, характеризующийся отношением I : II = 1 : 2. Колориметрич. измерения проводились на фотометре Пульфриха при 18°. Установлено, что при увеличении pH среды от 2,5 оптич. плотность р-ра растет, достигает максимума при pH 7, затем резко падает, достигая минимума при pH ≈ 10,5. Показано, что процесс комплексообразования 2-валентного кобальта с цитратом идет с частичным образованием ионов водорода за счет гидроксильной группы цитрата. С. Бык

14707. Исследование равновесий в системе $K_2SO_4 — Na_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O$ при 55°. **Янатьева О. К., Орлова В. Т.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 988—994

Исследована растворимость при 55° в системах Na_2SO_4 (I) — K_2SO_4 (II) — $MgSO_4$ (III) — H_2O и I — II — H_2O. В последней получены кристаллы с отношением II : I > 3 (3,35 и 3,60). Рентгенограммы их отличны от таковой глазерита ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (IV)), что дает авторам основание считать эти кристаллы новой фазой, образующейся при повышенных т-рах. В четверной системе обнаружено 6 полей кристаллизации: I, II, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (V), $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (VI), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (VII), IV и четыре нонвариантных тройных точки: 1) 12,96 II; 4,05 I; 15,64 III; тв. фазы IV, II, VII; 2) 7,12 II; 12,61 I; 20,25 III; тв. фазы IV, VII, VI; 3) 6,11 II; 21,45 I; 12,40 III; тв. фазы IV, I, VI; 4) 3,68 II; 4,80 I; 31,65 III; тв. фазы IV, VII, V. Н. Лужная

14708. К вопросу о максимальной растворимости твердого вещества в смесях трех растворителей. **Волков А. А.**, Уч. зап. Молотовск. ун-т, 1955, **9**, № 4, 171—176

Политермич. методом изучена растворимость ацетанилида (I) в смеси ацетона (II) с бензолом (III) и в смесях II, III и воды. Установлено, что добавление воды к смеси II с III приводит к увеличению растворимости I. При некоторых конц-иях р-рителей в тройной смеси растворимость I становится равной максим. растворимости его в смеси II с водой. Полученные результаты не укладываются в рамки теории А. А. Гринберга и Е. П. Земляковой (Ж. общей химии, 1948, **18**, 1416). Автор предполагает, что в смесях р-рителей, содержащих ассоциированный компонент, происходит распад ассоциированных молекул, что способствует переводу в-ва в р-р. Ю. Заверняев

14709. Изучение молекулярных аддиционных соединений. I. Термический анализ производных барбитуровой кислоты. **Ногами, Сэкигути** (分子附加化合物の研究.第1報・バルビツール酸誘導體に關する熱分析. 野上壽, 關口慶二), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1029—1032 (япон.; рез. англ.)

Проведен термич. анализ различных производных веронала и систем из этих производных и мочевины, сукцинимида и бромдиэтилмочевины в качестве второго компонента. Получено 18 равновесных диаграмм твердая фаза — жидкая фаза; рассмотрена связь между способностью к образованию молекулярных соединений и структурой компонентов. С. Рубинчик

14710. Физико-химический анализ двойных систем, образованных ацетамидом с органическими кислотами. I. Плотность, вязкость и электропроводность системы ацетамид — уксусная кислота. **Боховкин И. М., Боховкина Ю. И.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1315—1318

Измерены плотность, вязкость и электропроводность системы ацетамид (I) — уксусная к-та (II) при 20, 60 и 80°. Изотермы плотности представляют собой кривые с небольшой выпуклостью от оси состава. Изотермы вязкости, выпуклые к оси состава, указывают на диссоциацию ассоциированного соединения в системе. Изотермы электропроводности характеризуются максимумом, который с повышением т-ры немного смещается в сторону I; на изотерме электропроводности при 20° заметен небольшой излом, отвечающий соединению 1 : 1. Хим. взаимодействие в системе I — II выражено очень слабо. С. Бык

14711. Физико-химические исследования системы $KBr \cdot 3AlBr_3 — C_6H_5NO_2$. (электропроводность, вязкость, удельный вес). **Бигич И. С.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 772—776

При т-рах 20—50° исследованы электропроводность и уд. вес системы $KBr \cdot 3AlBr_3$— $C_6H_5NO_2$ в пределах конц-ий 3,99—60,70 вес. % комплекса, вязкость — до 54,69%. Уд. электропроводность системы проходит через максимум при 25—30 вес.% комплекса $KBr \cdot 3AlBr_3$. С ростом т-ры значение уд. электропроводности увеличивается линейно для больших конц-ий. Величины мол. электропроводности, коррегированные на вязкость системы, по мере увеличения конц-ии электролита уменьшаются, проходят через минимум, а затем растут. С увеличением т-ры электропроводность растет, а вязкость и уд. вес системы падают. С. Бык

14712. **Физико-химическое исследование процессов комплексообразования диантипирилметана с неорганическими кислотами.** Шевелева А. Д., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 133—141

Изучено взаимодействие диантипирилметана $C_{23}H_{24}O_2N_4$ (I) с водными р-рами HCl и H_2SO_4. В системе I — HCl — H_2O образуются 2 соединения, при 20° их состав определен методом остатков и отвечает I·HCl и I·2HCl. В системе I — H_2SO_4— H_2O также образуются 2 соединения; при 52° изотермич. методом установлен их состав: $I \cdot H_2SO_4$ и $I \cdot 2H_2SO_4$. Н. Лужная

14713. **К характеристике бинарной системы уксусная кислота — пропионовая кислота.** Сумароков В. П., Володуцкая З. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 738—743

Исследованы плотность (20°), показатель преломления (20°), вязкость (20 и 50°) и равновесный состав жидкой и паровой фаз бинарной системы CH_3COOH—C_2H_5COOH. Составленные по эксперим. данным кривые показывают, что система близка к идеальной; эти кривые не имеют точек максимума или минимума, кривизна их очень мала (особенно для показателя преломления). Полученные данные могут быть использованы для определения содержания пропионовой к-ты в ее смеси с уксусной к-той при производственном контроле процесса разделения этих к-т, а также для расчета числа тарелок ректификационной колонны. В. Урбах

14714. **Удельный объем и текучесть двойных систем некоторых ароматических углеводородов.** Мамедов А. А., Азәрб. довләт. пед. инст. әсәрләри, Тр. Азерб. гос. пед. ин-та, 1955, **2**, 64—74

Из эксперим. данных (РЖХим, 1953, 2830) по вязкости и плотности бензола (I), толуола (II), этилбензола (III), *о*-ксилола (IV), *n*-ксилола (V), кумола (VI) и двойных систем I — II, I — III, I — IV, II — V, II — VI вычислены их уд. объем V и текучесть φ. Уточняется применимость ф-лы Бачинского. Показано, что линейная зависимость между V и φ при низких т-рах нарушается (кривые вогнуты к оси φ). Установлен нижний температурный предел (20°) применимости ф-лы Бачинского к II, III, IV и VI. Систематич. отклонение от линейной зависимости между φ и V обусловлено различием в скоростях убывания этих величин с т-рой (особенно при т-рах, близких к т-ре кристаллизации). Ю. Заверняев

14715. **Вязкость, электропроводность, показатель преломления и плотность двойных жидких систем: серная кислота — этиловый эфир, серная кислота — амиловый эфир и фосфорная кислота — этиловый эфир.** Тутунджич, Лилер, Косанович (Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних бинарних система сумпорне киселине са етилетром и амилетром и фосфорне киселине са етилетром. Тутунџић Панта С., Лилер Милица, Косановић Бура), Гласник хем. друштва, 1955, **20**, № 6, 349—361 (серб.; рез. англ).

Измерялись вязкость, электропроводность и плотность жидких систем H_2SO_4— этиловый эфир, H_2SO_4— амиловый эфир и H_3PO_4— этиловый эфир при 25 и 40°, а также показатели преломления двойных систем из H_2SO_4 и H_3PO_4 с этиловым эфиром при 25°. Кривые вязкости этих систем имеют максимум вследствие образования молекулярных соединений. Положительные отклонения показателей преломления от правила аддитивности и вычисленные сжатия подтверждают это заключение. Кривые электропроводности смесей эфиров с H_2SO_4 показывают максим. значения при высоких конц-иях H_2SO_4, в то время как электропроводность системы H_3PO_4— этиловый эфир постепенно понижается от H_3PO_4 к этиловому эфиру. В системах наблюдается равновесие с образованием соединения состава 1 : 1, но нельзя сделать заключения относительно образования соединения, содержащего 1 моль к-ты на 2 моля эфира. В системе H_2SO_4— амиловый эфир соединение более диссоциировано на компоненты, чем в системе H_2SO_4— этиловый эфир из-за стерич. влияния длинной алифатич. цепи. Соединение в системе H_3PO_4— этиловый эфир также менее стабильно, чем соединение в системе H_2SO_4— этиловый эфир, вследствие более слабой кислотности H_3PO_4. С. Рубинчик

14716. **Объемы смешения бинарных смесей. IV. Бензол-2,2,4-триметилпентан (изооктан).** Вуд, Сандус (The volume of mixing of binary mixtures. IV. Benzene-2,2,4-trimethylpentane (isoöctane). Wood Scott E., Sandus Oscar), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 801—803 (англ.)

Исследованы при постоянном давлении изменения объема смеси бензол-изооктан во всем интервале конц-ий при т-рах 20—75°. Применены описанные ранее аппаратура и методика (сообщение III, Wood S. E., Gray J. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3729). Пикнометрич. методом измерена плотность системы при 25 ± 0,01° и построена кривая плотность — состав. Из полученных данных выведено ур-ние: $100\,\Delta V / V_0 = Z_1 Z_2 [1{,}655 - 0{,}396 \cdot (Z_1 - Z_2) + 0{,}200\,(Z_1 - Z_2)^2]$ (1), где $\Delta V = V - V_0$; V — объем р-ра, V_0 — сумма объемов компонентов, Z_1 и Z_2 — объемные доли компонентов в р-ре. Среднее отклонение вычисленных величин $\Delta V / V_0$ от опытных данных ±0,002. Дилатометрич. методом определены уд. объемы исходных компонентов и их смесей v при 20—75°. Методом наименьших квадратов получено ур-ние $v = a + bt + ct^2 + dt^3$ (2). Приведена таблица со значениями коэфф. a, b, c, d для разных составов смеси. На основании ур-ния (2) для интервала 20—75° вычислены значения $100\,\Delta V / V_0$, и для общего ур-ния: $100 \times \Delta V / V_0 = Z_1 Z_2 [\alpha + \beta (Z_1 - Z_2) + \gamma (Z_1 - Z_2)^2]$ найдены ф-лы, связывающие константы α, β, γ с т-рой. По ф-ле $d = [d_2 + (d_1 - d_2) Z_1] / (1 + \Delta V / V_0)$, где d_1 и d_2 — плотности компонентов, вычислены плотности ряда смесей и установлено, что среднее расхождение между вычисленными и эксперим. величинами $= 1{,}3 \cdot 10^{-5}$. С. Бык

14717. **Экстрагирование хлорида ртути смесями растворителей.** Кузнецов В. И., Митрофанова Е. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 1117—1121

Изучен процесс экстрагирования $HgCl_2$ из водн. р-ров, содержащих 1,35 *мг/мл* $HgCl_2$ и 60% $Ca(NO_3)_2$, членами гомологич. рядов *н*-спиртов и метил-*н*-алкилкетонов, а также имитирующими эти р-рители смесями из низших членов этих рядов и *н*-гептана. Содержание хлорида ртути в водн. и органич. слое определялось описанным ранее методом, основанным на титровании ртути йодидом калия РЖХим, 1957, 19551. На основании эксперим. данных вычислены коэфф. распределения хлорида ртути ($K = C$ (орг.)/ C (водн.)). Экстрагирующее действие смесей, имитирующих по составу индивидуальные р-рители, совпадает, в пределах ошибок определения, с экстрагирующим действием индивидуальных р-рителей. С. Бык

14718. **К вопросу о тройных жидких системах. I.** Лейбниц, Кённекке, Липферт (Über

ternäre flüssige Systeme. I. L e i b n i t z E., K ö n n e c k e H.-G., L i p f e r t G.), J. prakt. Chem., 1956, **5**, № 5-6, 311—319 (нем.)

Исследована взаимная растворимость в тройных системах бензол — водный р-р метанола (75 и 80%) — неароматич. углеводород (*н*-гексан, *н*-гептан, циклогексан, циклогексен) при 20, 40 и 60°. Точки для построения граничной бинодальной кривой определялись методом помутнения. Для каждой тройной смеси построена треугольная фазовая диаграмма. На основании полученных данных вычислены коэфф. распределения в указанных тройных системах. Установлено однозначное влияние т-ры опыта и содержания воды в исходном метаноле на его растворяющую способность по отношению к бензолу в присутствии неароматич. углеводорода. С. Бык

14719. Соединения мочевины с углеводородами. К о л д е р б а н к, Н и к о л о в (The urea — hydrocarbon adducts. C a l d e r b a n k P. H., N i k o l o v N. S.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 1—6 (англ.)

Изучена растворимость при 0° и 25° в тройных системах: мочевина — *н*-гексан — метанол (I), мочевина — *н*-октан — метанол (II), мочевина — *н*-октан — изооктан (III) и мочевина — *н*-октан—бензол (IV). В системе I при 0° образуется соединение мочевины с *н*-гексаном состава 4 : 1, распадающееся при 25°. В системе II мочевина дает с *н*-октаном соединение 7 : 1, устойчивое при 0° и 25°. Соединение 7 : 1 обнаружено при 25° и в системах III и IV. Установлено, что соединения образуются лишь в том случае, когда размеры частиц мочевины меньше критических. Высказано предположение, что взаимодействие происходит по стадиям: 1) углеводород адсорбируется на поверхности мочевины (экзотермич.); 2) мочевина тетрагональная переходит в гексагональную форму (эндотермич.); 3) адсорбированный углеводород проникает в решетку мочевины (эндотермич.); 4) мочевина реагирует с углеводородом, давая соединение (экзотермическое). Н. Лужная

14720 К. Термодинамика и статистическая физика. [Учеб. пособие для гос. ун-тов]. Изд. 2-е. **С а м о й л о в и ч А. Г.** М., Гостехиздат, 1955, 368 стр., илл. 7 р. 30 к.

14721 К. Химическая термодинамика. Основы теории и методы. К л о ц (Chemical thermodynamics; basic theory and methods. K l o t z I r v i n g M y r o n. Bailey, 1955, 369p., 69 sh. 6 d.) (англ.)

14722 К. Экспериментальная термохимия. Измерение теплот реакций. Подготовлено подкомиссией экспериментальной термохимии Международного союза чистой и прикладной химии. Р о с с и н и (Experimental thermochemistry: measurement of heats of reaction: prepared under the International Union of Pure and Applied Chemistry by the Subcommission on Experimental Thermochemistry. Ed. R o s s i n i F r e d e r i c k D o m i n i c. New York — London, Interscience, 1956, XV, 326 pp., ill., 62 sh.) (англ.)

14723 Д. О закономерностях распределения изоморфных компонентов между твердой и жидкой фазами при кристаллизации солей из водных растворов. (К вопросу об очистке неорганических солей путем кристаллизации из водных растворов). Г о р ш т е й н Г. И. Автореф. дисс. докт. хим. н., Всес. н.-и. ин-т хим. реактивов, М., 1956

14724 Д. Диаграммы равновесий взаимно-четверной системы из йодидов и хлоридов калия и натрия в водных растворах при 0°, 25°, 50° С. С л о в и н с к а я В. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН УзССР, Ташкент, 1956

14725 Д. Исследование равновесия фаз в четырехкомпонентной взаимной системе сульфат калия — бихромат аммония — вода. Ш е в е л ё в а А. Д. Автореф. дисс. канд. хим. н., Молотовск. ун-т, Молотов, 1956

14726 Д. Энергетика некоторых процессов в растворах гипохлоритов. П а х о м о в а Н. В. Автреф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

14727 Д. О некоторых методах физико-химического анализа двойных жидких систем, содержащих диэтилформамид. Д у б р о в с к и й С. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Львовск. с.-х. ин-т, Львов, 1955

14728 Д. Давление насыщенного пара тройных расслаивающихся систем: муравьиная кислота — вода дихлорэтан и муравьиная к-та — вода — бензол. А л е к с а н д р о в а Л. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1955

14729 Д. Физико-химическое исследование систем $BaO — TiO_2$ и $FeO — TiO_2$. Щ е п о ч к и н а Н. И. Автореф., дисс. канд. геол.-мин. н., Ин-т геологии рудн. месторождений, петрогр., минералог. и геохим. АН СССР, М., 1956

14730 Д. Исследование строения и границ гомогенности фаз в системе ванадий — углерод (— кислород). Г у р е в и ч М. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т им. Карпова, М., 1955

14731 Д. Молекулярная диффузия и межфазовый перенос в системе твердая медь — жидкий свинец. Г о р м а н (Molecular diffusion and interphase transfer in the solid copper-molten lead system. G o r m a n J o h n W a y n e. Doct. diss., Univ. Minnesota, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2140 (англ.)

14732 Д. Атомная теплоемкость при низкой температуре меди, серебра и золота, а также ванадия в сверхпроводящем состоянии. К о р а к (Low temperature atomic heats of copper, silver and gold; and vanadium in the superconductive state. C o r a k W i l l i a m S y d n e y. Doct. diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 716 (англ.)

14733 Д. Равновесие жидкость — пар в системе $NH_3— SO_2— H_2O$. Х е й д е н (Vapor-liquid equilibria in the system ammonia — sulfur dioxide — water. H a y d e n D a n i e l T a y l o r. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 1035 (англ.)

14734 Д. Термодинамическое изучение системы $NH_4HF_2— NH_4F$. Б е н д ж а м и н с (A thermodynamic study of the system ammonium monohydrogen difluoride-ammonium fluoride. B e n j a m i n s E d w i n. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 715—716 (англ.)

14735 Д. Расчет теплоты растворения и других избыточных термодинамических свойств из данных по равновесию пар — жидкость. Х е р ш (Calculation of the heat of solution and other excess thermodynamic properties from vapor-liquid equilibrium data. H i r s c h D o n a l d E a r l. Doct. diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 720 (англ.)

См. также: Фазовые переходы 14462, 14491, 14548. Термохимия 14955. Ур-ния состояния 14496. Равновесия 14864, 14866. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 14458, 14495, 14545; неорганич. 14468, 14504, 14792, 14800, 14873, 14874, 14886, 16268, 16281; органич. 15585, 15586, 15607, 14880, 14884. Приборы и методы 16008, 16029—16032. Др. вопр. 14362, 14364, 14440, 14869, 14870, 14879, 15000, 17936, 17955; 4531Бх

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы: *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

14736. **К описанию скоростных процессов посредством времен релаксации. Дейвис, Лам** (On the description of rate processes by means of relaxation times. Davies R. O., Lamb J.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 3, 293—300 (англ.)

Показано, что феноменологически вводимые времена релаксации T_i для описания кинетики процессов, которые характеризуются двумя совокупностями параметров a_i— равновесными и «замороженными» при бесконечной частоте, связаны некоторыми соотношениями с параметрами a_i. При изменении внешних фиксированных параметров термодинамич системы меняются и величины T_i. Е. Никитин

14737. **Матричный метод изоляции для экспериментального исследования нестабильных веществ. Уитл, Даус, Пиментел** (Matrix isolation method for the experimental study of unstable species. Whittle Eric, Dows David, Pimentel George C.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1943 (англ.)

Для поддержания повышенной конц-ии радикалов и других нестабильных продуктов предлагается матричный метод изоляции, заключающийся в накоплении этих продуктов при условиях, препятствующих р-ции, например при захватывании активных молекул инертными в-вами. Этот метод был применен к изучению нестабильных продуктов распада в разряде гидрозойной к-ты. Е. Никитин

14738. **Дифференциальные уравнения последовательных реакций. Уэстман, Де-Лури** (The differential equations of consecutive reactions. Westman A. F. R., DeLury D. B.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 8, 1134—1138 (англ.)

Рассматривается 3-стадийная последовательная р-ция типа $a \rightarrow b \leftrightarrows c$. Система кинетич. ур-ний, описывающих эту р-цию, интегрируется в конечном виде. Показано, что решение этой системы можно представить в виде некоторой формальной схемы, упрощающей конечный результат и удобной для численных расчетов. Такие ур-ния могут описывать, в частности, распад тетрафосфата при гидролизе. Е. Никитин

14739. **О применении теоремы о дифференциальных неравенствах С. А. Чаплыгина к уравнениям цепной кинетики. Бахарева И. Ф.**, Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 618—621

Решение ряда задач кинетики неразветвленных цепных р-ций может быть сведено к интегрированию нелинейных дифференциальных ур-ний типа $dy/dx = f(x, y)$ (1). Ур-ния (1) могут быть численно интегрированы по методу С. А. Чаплыгина. В. Веденеев

14740. **Соотношение между скоростями мономолекулярного пиролиза алкилгалогенидов в газовой фазе и реакций S_N1 в растворе. Маккол, Томас** (A correlation between the rates of unimolecular pyrolysis of alkyl halides in the gaseous phase ans S_N1 rates in solution. Maccoll Allan, Thomas P. J.), Nature, 1955, **176**, № 4478, 392—393 (англ.)

Скорости и энергии активации р-ций мономолекулярного распада алкилгалогенидов $R^1R^2CH-CR^3R^4Hal$ не находятся в простой зависимости от энергий связи C — Hal и C — H, но изменяются в соответствии с изменением энергий гетеролитич. диссоциации связей C^+— Hal^-. По скоростям распада в газовой фазе бромиды различного строения располагаются в ряды: $(CH_3)_3CBr > (CH_3)_2CHBr > CH_3CH_2Br$ и $CH_3CHBr_2 > CH_3CH_2Br > CH_2BrCH_2Br$. Те же ряды имеют место для р-ций S_N1 и $E1$ в р-рах. По мнению авторов, эти данные указывают на гетеролитич. характер расщепления связей C — Br и C — H в переходном комплексе при пиролизе бромидов. Авторы ставят под сомнение существующие представления о гомолитич. характере газофазных р-ций. А. Шилов

14741. **Теория механизма реакций. Относительно реакций обмена галогена с хлорметиловой группой ароматических углеводородов. Додель, Шальве** (Théorie du mécanisme des réactions. A propos de la réaction d'échange d'halogène chez les dérivés chlorométhylés des hydrocarbures aromatiques. Daudel Raymond, Chalvet Odilon), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2150—2152 (франц.)

Для р-ции замещения в молекуле $ArCH_2Cl$ хлора на ион J^-, протекающей по меахнизму SN_2, вычислено методом молекулярных орбит изменение энергии π-электронов ΔU_π при переходе системы из начального состояния в переходное. Величина ΔU_π линейно связана с индексом с ободной валентности атома углерода кольца, к которому присоединена группа CH_2Cl, а также с логарифмом константы скорости р-ции. Х. Багдасарьян

14742. **Катализ в органической химии. Колаковская** (Kataliza w chemii organicznej. Kołakowska Hanna), Chem. szkole, 1956, **2**, № 1, 4—17 (польск.)

Описаны типы каталитич. процессов в органич. химии. A. Vincenz

14743. **Реакции трифторметил-радикала с изотопами водорода. Аско, Полањи** (The reactions of trifluoromethyl radicals with hydrogen isotopes. Ayscough P. B., Polanyi J. C.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 7, 960—970 (англ.)

Разложение CF_3COCF_3 при облучении радиацией λ 3130 A проводилось в присутствии смеси 28% H_2+ +21% D_2+ 51% HD в интервале т-р 332—469° K. После того как глубина превращения достигала ~5%, продукты подвергались фракционной разгонке при т-ре жидкого N_2. Неконденсирующаяся фракция (CO и H_2) после сжигания над CuO определялась хим. анализом, а C_2F_6, CF_3H и CF_3D (конденсирующаяся фракция)— масс-спектрометрически. Обнаружено, что образующиеся в ходе фотолиза ($CF_3COCF_3 + h\nu \rightarrow 2CF_3 + CO$) радикалы вступают затем в следующие р-ции: $2CF_3 \rightarrow C_2F_6$; $CF_3 + H_2 \rightarrow CF_3H + H$ (1); $CF_3 + HD \rightarrow CF_3H + D$ (2); $CF_3 + HD \rightarrow CF_3D + H$ (3); $CF_3 + D_2 \rightarrow CF_3D + D$ (4). Энергии активации для р-ций (1) — (4) равны соответственно: 9,5±0,7; 10,5±1,5; 10,2±1,5 и 10,2±±0,7 *ккал/моль*. Константы скорости при 400° K равны: 4,49; 1,10; 0,564; 0,762·10⁻⁶ *см³/моль сек*. Величины предэкспонентов (П) рассчитаны по теории соударений и методом активированного комплекса (АК), причем П, вычисленные методом АК, оказались меньше примерно на три порядка. При сопоставлении П для р-ции (1) с П для р-ций $CH_3 + H_2$ (5) и $H + H_2$ (6) обнаружено последовательное возрастание П при переходе от р-ции (1) к р-циям (5) и (6). Путем сравнения свободной энергии активации (ΔF^*) для р-ций (1) — (4), вычисленной методом АК, с ΔF^* для аналогичных р-ций радикала CH_3 показано, что отношение $\Delta F^*_{CF_3}/\Delta F^*_{CH_3} = 0{,}933 \pm 0{,}005$ постоянно. Г. Королев

14744. **Кинетика термического распада диэтилкетона. Уэринг, Барлоу** (The kinetics of the thermal decomposition of gaseous diethyl ketone. Waring Chas. E., Barlow C. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2048—2055 (англ.)

Изучен термич. распад диэтилкетона в статич. условиях при 500,5—570° и давл. (*p*) 25—200 *мм* рт. ст. При $p > 75$ *мм* распад протекает по 1-му порядку, при $p < 75$ *мм* порядок растет, приближаясь ко 2-му. Добавление 100 *мм* H_2 к 20 *мм* диэтилкетона увеличивает скорость распада (*w*) до нормальных значений, отвечающих $p > 75$ *мм*. Р-ция гомогенна (увеличение s/v в 6 раз не изменяет скорости). Добавки NO и C_3H_6 ингибируют распад, доводя скорость р-ции до предельного значения ($w_{(инг.)}$), зависящего от *p*. Для уменьшения скорости до $w_{(инг.)}$ требуется C_3H_6 в 10 раз больше, чем NO. Ингибирующее действие NO в присутствии H_2 не наблюдается. Предполагается, что предельно ингибированная р-ция протекает путем молекулярной перегруппировки. Из зависимости $\lg k$ от $1/T$ для ингибированной NO и неингибированной р-ции определены: $k_{(инг.)} = 3{,}68 \cdot 10^{13} \exp(-59600/RT)$ сек.$^{-1}$; $k_{(неинг.)} = 1{,}42 \cdot 10^{11} \exp(-49600/RT)$ сек$^{-1}$. Продукты ингибированной NO и неингибированной р-ций (CO, CH_4, C_2H_6, CH_2CO, CO_2) одинаковы. Средняя длина цепи, определенная как отношение скоростей $w/w_{(инг.)}$, равна ~ 2—3. Предложен радикально-цепной механизм распада, причем авторы предполагают, что основным радикалом является C_2H_5. С. Поляк

14745. Распад нитропроизводных углеводородов. Уайлд (Decomposition of carbon-nitro compounds. Wilde Kenneth A.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 769—773 (англ.)

Распад нитроэтана (I), 1-нитропропана (II), 2-нитропропана (III) исследовался в струе N_2 при содержании нитропроизводных 5—10%, атмосферном давлении, с определением продуктов распада полярографич. методом и по инфракрасным спектрам. Для констант скорости мономолекулярной р-ции распада в пределах т-р 414—459° получены следующие значения: для I $k = 10^{11,35 \pm 0.35} \exp \times (-41400 / RT)$ сек$^{-1}$; для II $k = 10^{13,40} \exp \times (-47700/RT)$ сек$^{-1}$; для III $k = 10^{13,0} \exp(-39000/RT)$, с энергией активации меньшей прочности связи C — N (58 *ккал*). Добавление к I 1 об. NO_2 или 6% H_2O не влияет ни на величину *k*, ни на выход альдегидов. Из рассмотренных кинетич. схем в качестве наиболее вероятной схемы для распада I предлагается: $C_2H_5NO_2 \rightarrow [HCH_2 — CH_2N(\rightarrow O) = O] \rightarrow C_2H_4 + HNO_2$ с образованием кольца с водородной связью. А. Соколик

14746. Влияние поверхности меди и окиси свинца на термическое разложение паров этилнитрата. Эллис, Смит, Трихарн (The effect of lead oxide and copper surfaces on the thermal decomposition of ethyl nitrate vapor. Ellis W. R., Smythe B. M., Treharne E. D.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 641—647 (англ.)

Манометрически измерены скорости (*w*) термич. разложения (ТР) $C_2H_5ONO_2$ (I) в чистом пирексовом сосуде, в сосуде с пирексовой насадкой, в сосуде, обработанном PbO, и в сосуде с насадкой из медной фольги при 147—227° и начальном давл. 50 *мм* рт. ст. Максим. *w* наблюдались в начальный момент р-ции, за исключением Cu-сосуда, в котором при 147—167° обнаружены заметные периоды индукции. Константы скорости (*k*), энергии активации (*E*) и предэкспоненты (*A*), вычисленные по $w_{(макс)}$, для чистого сосуда, PbO- и Cu-сосудов равны соответственно: 11,7; 6,30; 69,8·10^{-4} сек.$^{-1}$; 38,3; 46,6; 21,4 *ккал/моль*; $10^{14,7}$, 10^{20}; $10^{7,7}$. Величины *E*, вычисленные по температурной зависимости *k*, хорошо согласуются с *E*, рассчитанными по $w_{(макс)}$. Наблюдавшееся торможение ТР I в присутствии PbO авторы объясняют возможностью распада радикалов $CH_3CH_2\dot{O}$ на поверхности PbO. Лимитирующей стадией ТР I в чистом сосуде является, по-видимому, разрыв связи $O — NO_2$ в молекуле I, требующий затраты 39 *ккал*. По мнению авторов, Cu катализирует эту стадию настолько, что она перестает быть лимитирующей, и ТР I лимитируется другим процессом, вероятно, р-цией одного из промежуточных продуктов ТР I с NO_2, поскольку для возможных р-ций этого типа значения *A* и *E* близки к *A* и *E*, полученным для ТР I в присутствии Cu. Г. Королев

14747. Проблема второго предела цепного самовоспламенения смесей окись углерода + кислород. Эльбе, Льюис, Рот (The problem of the second explosion limit in the carbon monoxideoxygen system. Elbe Guenther von, Lewis Bernard, Roth Walter), 5th Sympos. (Onternat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 610—616 (англ.)

В чистых кварцевых сосудах диам. 40 и 60 *мм* измерялся второй предел цепного самовоспламенения (ВП) сухих смесей $CO + O_2 + N_2$. Момент взрыва регистрировался по пику на манометрич. кривой. Перед каждым опытом сосуд откачивался в течение ~ 2 час. до 10^{-6} *мм* рт. ст. при прокаливании при 800—900°. Обнаружено, что добавки N_2 не влияют на ВП. С увеличением процента O_2 в смесях, содержащих небольшие кол-ва O_2, ВП по давлению падает до тех пор, пока содержание O_2 не достигает определенной величины ($\sim 0{,}35\%$ при 700° в сосудах с диам. 60 *мм*), а затем резко возрастает. По мнению авторов, явление ВП в смесях CO-O_2 более сложно, чем в случае смеси H_2-O_2, и для своего объяснения требует дальнейшего эксперим. исследования. Г. Королев

14748. Кинетика реакции в системе водород — кислород — метан. II. Медленная реакция. Леви, Фостер (Kinetics of the hydrogen — oxygen — methane system. II. The slow reaction. Levy Arthur, Foster John F.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 8, 727—733 (англ.)

Добавки CH_4 к смеси $H_2 + O_2$ при 560° и давл. 360—480 *мм* рт. ст. увеличивают начальную скорость р-ции при любых соотношениях $H_2 : O_2$ в смеси. Максим. скорость р-ции уменьшается при замене H_2 и O_2 на CH_4 в богатых и стехиометрич. смесях, увеличивается при замене H_2 и O_2 в бедных смесях, остается постоянной при замене H_2 и проходит через максимум при замене O_2 в богатых смесях. Порядок р-ции не изменяется при добавках CH_4 к богатым стехиометрич. смесям и увеличивается при добавках CH_4 к бедным смесям. Сопоставляя полученные результаты с данными по ускоряющему действию H_2O на р-цию $H_2 + O_2$ (Чирков Н. М., Acta phys.chim URSS, 1937, 6, 915; РЖХим, 1957, 11214), а также с данными по действию CH_4 на цепное воспламенение смесей $H_2 + O_2$ (часть I, РЖХим, 1957, 3781), авторы делают вывод, что на ранних стадиях р-ции CH_4 ускоряют образование воды, являющейся гомог. катализатором р-ции. З. Майзус

14749. О химическом механизме окисления пропана в газовой фазе. Бырько В. М., Круглякова К. Е., Луковников А. Ф., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 6, 1093—1095

Пропан, меченный C^{14} в группе CH_2, подвергался окислению в струевых условиях при 340° и времени контакта 18,9 сек. Уд. активности продуктов р-ции (в % от активности исходного C_3H_8) равны: CO_2 22,6, CH_3CHO 100, CO 22,0. Авторы считают, что образование CH_2O и CO равновероятно для всех трех атомов C пропана, а образование CO_2 происходит главным образом из среднего атома. Полученные результаты согласуются с механизмом окисления C_3H_8, предложенным ранее (Семенов Н. Н., Усп. химии, 1951, 20, № 6, 673). З. Майзус

14750. **Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. 5. Образование ацетальдегида и окислов углерода при окислении бутана. Нейман М. Б., Феклисов Г. И. 6. Скорости образования и расходования ацетальдегида, CO и CO_2 при окислении пропилена. Нейман М. Б., Ефремов В. Я., Сердюк Н. К., Луковаников А. Ф.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1126—1132; Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 4, 408—414

5. Исправлены результаты, полученные ранее (РЖХим, 1956, 9348, 15612). Изучалась р-ция в смеси 79 *мм* рт. ст. C_4H_{10} + 80,4 *мм* O_2 + 1,6 *мм* $CH_3C^{14}HO$ при 290°. В ходе р-ции уд. активность CH_3CHO (I), CO и CO_2 падает, а конц-ия этих в-в возрастает. Из полученных результатов вычислены скорости образования w_1 и расходования w_2 I. На всем протяжении процесса w_1 и w_2 имеют измеримые значения и достигают максимума в области холодного пламени. Показано, что лишь часть CO и CO_2 при окислении C_4H_{10} образуется из карбонильной группы I. Последний вывод, по мнению авторов, не имеет общего характера, так как при окислении метана весь CO образуется из CH_2O (РЖХим 1954, 16061; 1956, 15612).

6. Для определения скоростей образования и расходования I, CO и CO_2 при окислении пропилена (II) применялся кинетич. метод. Опыты проводились в статич. установке при 315°, причем к смеси II с O_2 добавлялось небольшое кол-во меченого I или CO. Определяя в различные моменты времени конц-ии I, CO и CO_2, а также их уд. активности α, можно по ф-ле $w_1 = -cd \ln \alpha / dt$ вычислить скорость образования I и кол-во образовавшегося I без учета его расходования. Найденные таким образом величины близки к значениям, вычисленным ранее (РЖХим, 1954, 16061). I образуется и расходуется на всем протяжении р-ции окисления II. Опыты, проведенные с добавкой меченой CO и немеченой CO_2, показали, что α_{CO} по ходу р-ции закономерно падает, а α_{CO_2} сначала растет до максим. значения, а затем падает. В момент времени, отвечающий максимуму α_{CO_2}, $\alpha_{CO} / \alpha_{CO_2} = 26$. Это означает, что лишь $\sim 4\%$ CO_2 образуется из CO, а 96% CO_2 образуется из других продуктов, минуя CO. Сравнение скоростей накопления CO и CO_2 со скоростями их образования из карбонильной группы I показало, что $\sim 50\%$ CO и $\sim 30\%$ CO_2 образуется из карбонильной группы I. Показано, что полярографич. метод позволяет с большой точностью определять I в продуктах окисления пропилена и что при $\sim 400°$ не происходит передачи водорода от спирта к альдегиду. Часть 4, см. РЖХим, 1957, 3786.

М. Нейман

14751. **Гибридизация и реакционная способность. III. Бимолекулярное нуклеофильное замещение ионом йода в галогенидах *н*-пропила, аллила и пропаргила. Фиренс, Крёйс, Версхелден** (Hybridation et réactivité. III. Substitution nucléophile bimoléculaire, par les ions iodure, des halogénures de propyle normal, d'allyle et de propargyle. **Fierens P. J. C., Kruys P., Verschelden P.**), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 9-10, 550—556 (франц.; рез. англ.)

С целью выяснения влияния разных типов связей на механизм нуклеофильного замещения S_N2 при α-углеродном атоме изучалась скорость р-ции бромистых *н*-пропила (I), аллила (II), пропаргила (III) и хлористых аллила (IV) и пропаргила (V) с KJ в безводн. ацетоне. Изменение конц-ии реагентов в ходе р-ции определялось кондуктометрически. Получены следующие значения энергий активации *E* (в *ккал/моль*, 1-я цифра) и логарифмов предэкспоненциальных факторов lg *PZ* (*PZ* в *моль*$^{-1}$ *л сек*$^{-1}$): для I 17,59, 10,17, для II 15,34, 10,28; для III 16,81; 11,63; для IV 18,82; 10,17; для V 19,88; 11,21. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 11234.

А. Шилов

14752. **Кинетика реакции между Pu^{3+} и PuO_2^{2+}. Огард, Рабидо** (The kinetics of the reaction between Pu^{+3} and PuO_2^{+2}. **Ogard A. E., Rabideau S. W.**), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 812—813 (англ.)

При спектрофотометрич. изучении системы Pu^{3+} — — PuO_2^{2+} в 1 *M* $HClO_4$ при 3° замечено постепенное исчезновение Pu^{3+} (при 600 *мμ*) и появление Pu^{4+} (при 652 *мμ*). Закон скорости для р-ции $Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Pu^{4+} + PuO_2^{+}$ имеет вид $-d\,[Pu^{3+}]/dt = k_1\,[Pu^{3+}]\,[PuO_2^{2+}]\,(1 - K_p/K^*)$, где K_p и K^* — отношение $[Pu^{3+}]\,[PuO_2^{2+}]\,/\,[Pu^{4+}] \times$ $\times\,[PuO_2^{+}]$ при равновесии и в момент *t*. Скорость р-ции определялась при ионной силе 0,5, 1 и 2. Значения k_1 больше в р-рах с большей ионной силой $K_p = 4{,}3$.

В. Пикаева

14753. **Разложение гипохлорита натрия. Некатализированная реакция. Катализированная реакция. Листер** (Decomposition of sodium hypochlorite. The uncatalyzed reaction. The catalyzed reaction. **Lister M. W.**), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 465—478; 479—488 (англ.)

Кинетика разложения NaOCl изучена в р-рах с ионной силой (ИС) 0,51—5,83 при т-рах 40—75°. Конц-ия продуктов по ходу р-ции определялась при помощи методики, описанной ранее (Lister M. W., Canad. J. Chem., 1952, **30**, 879). В согласии с данными Форстера (Foerster F., Dolch P., Z. Elektrochem., 1917, **23**, 137) обнаружено, что разложение следует 2-му порядку. В продуктах найдены NaCl, $NaClO_2$, $NaClO_3$ и O_2, причем накопление O_2 следует 1-му порядку по NaOCl. В предположении, что разложение протекает по схеме $2NaOCl \rightarrow NaCl + NaClO_2$ (1); $NaOCl + NaClO_2 \rightarrow$ $\rightarrow NaCl + NaClO_3$ (2); $NaOCl \rightarrow NaCl + 1/2O_2$ (3) и что конц-ия $NaClO_2$ в ходе р-ции быстро достигает стационарного значения, из полученных данных рассчитана константа скорости κ_1; энергия активации (E) равная 24,8 *ккал/моль*. Величина K_0, измеряемая по скорости накопления O_2, сильно зависит от степени очистки реагентов; E_3= 20—21 *ккал/моль*. Отдельно изучена кинетика р-ции (2); E_2= 20,8 *ккал/моль*. В р-рах с очень малой ИС величины констант скоростей остаются постоянными или же слегка уменьшаются с ростом ИС, в то время как в р-рах с ИС $>$ 0,8 наблюдается сильное возрастание K_1 с увеличением ИС. Показано, что ускоряющее действие NaCl, NaOH и карбоната, приписываемое ранее их каталитич. способности, обусловлено целиком изменением ИС р-ра.

Обнаружено, что добавление MnO, Fe_2O_3, CoO, NiO и CuO, образующихся при приливании р-ров $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ или $Fe(NO_3)_3$ к щел. р-ру NaOCl (ионная сила 3,79, конц-ия NaOH 0,32 *моль/л*), не ускоряет разложение NaOCl, в то время как р-ция (3) катализируется всеми окислами, кроме MnO и Fe_2O_3. Добавление CoO, NiO и CuO снижает энергию активации (3) от 20—21 до 15,9, 17,2 и 15,5 *ккал/моль* соответственно, причем скорость р-ции в случае CoO и NiO пропорциональна конц-ии добавляемого катализатора и очень слабо зависит от конц-ии NaOCl. По мнению автора, катализ обусловлен образованием малоустойчивых высших окислов соответствующих металлов (M), которые затем адсорбируют ионы ClO^- из р-ра с образованием $M_2O_3ClO^-_{(адс)}$. Катализированная р-ция может быть либо нулевого, либо 1-го порядка

по ClO^- в зависимости от того, что является лимитирующей стадией — распад $Mn_2O_3ClO^-_{(адс)}$ или адсорбция ClO^-. Отсутствие каталитич. активности у MnO и Fe_2O_3 объясняется стабильностью этих окислов.

Г. Королев

14754. Разложение неорганических цианатов в воде. Кемп, Констам (The decomposition of inorganic cyanates in water. Kemp I. A., Konstam G.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 900—911 (англ.)

Распад цианатов NH_4, Ba и Na с образованием мочевины и карбоната изучен в водн. р-рах с ионной силой 0,25 при т-рах 60 и 80° и в области конц-ий OH^- $4\cdot10^{-7}$—$2\cdot10^{-3}$ *моль/л*. Суммарная конц-ия $NCO^- + HNCO$, а также суммарная конц-ия $CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3 + CO_2$ определялась хим. анализом; конц-ии всех остальных компонентов рассчитывались из стехиометрии р-ции с учетом значений соответствующих констант равновесий и коэфф. активности. Скорость разложения при pH >2 следует ур-нию— $d[NCO^-]/dt = [HNCO](k_1[NH_3] + k_3[OH^-] + K_4 + k_5[CO_3^{2-}])$. Триэтиламин и борат-ион не обнаруживают специфич. каталитич. действия. Константы скорости подчиняются соотношению Брёнстеда, но общий кислотно-основный катализ не обнаружен. Поэтому высказано предположение, что лимитирующими стадиями всех р-ций является нуклеофильное присоединение соответствующего реагента к атому С молекулы HNCO. Образовавшийся в результате присоединения комплекс (I) распадается через карбаминовую к-ту или карбамат-ион, давая CO_3^{2-} в качестве конечного продукта, причем этот распад происходит вследствие протонного перехода или разрыва связи. Предполагается, что р-ции I с H_2O или с OH^-, приводящие к тем же продуктам, что и распад I, протекают значительно медленнее, чем обратная диссоциация I на исходные реагенты. Этим объясняется отсутствие каталитич. активности у борат-иона и триэтиламина, поскольку комплексы, которые они образуют с HNCO, превращаются до CO_3^{2-} (через карбаминовую к-ту или карбамат-ион) только в результате р-ции с H_2O или с OH^-.

Г. Королев

14755. Восстановление двуокиси селена, растворенной в серной кислоте, сернистым ангидридом. Амелин А. Г., Яшке Е. В., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 849—852

При пропускании непрерывного тока O_2 через р-р SeO_2 в H_2SO_4 при 0°—80° авторы изучали процесс восстановления H_2SeO_4 до металлич. селена; в опытах применялась H_2SO_4 разной конц-ии от 60 до 85%. Скорость р-ции уменьшается при использовании в качестве р-рителя более концентрированных р-ров H_2SO_4.

Л. Обухова

14756. Электрохимическое измерение скорости окисления Na_2SO_3 растворенным кислородом. Винкельман (Die elektrochemische Messung der Oxydationsgeschwindigkeit von Na_2SO_3 durch gelösten Sauerstoff. Winkelmann Detlef), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 9, 891—895 (нем.)

Скорость потребления растворенного в жидкости O_2 при р-ции окисления Na_2SO_3 определялась в цепи $NiNa_2SO_3Zn$ по силе тока, пропорциональной в данном случае конц-ии O_2 в р-ре (РЖХим, 1955, 45500). Кинетика р-ции окисления исследовалась как при пропускании в р-р смеси N_2— O_2 определенного состава, так и при отсутствии газовой фазы. Р-ция окисления Na_2SO_3 нулевого порядка относительно O_2 и 1-го порядка относительно SO_3^{2-}. Константа скорости р-ции в присутствии газовой фазы равна $5{,}1\cdot10^{-3}$ сек.$^{-1}$.

Н. Поляновская

14757. Гидролиз и другие реакции в растворах хлорного железа. Гиани, Рани (Hydrolysis and other changes in ferric chloride solutions. Gyani B. P., Rani Misra, Miss), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 7, 499—508 (англ.)

Исследована кинетика гидролиза конц. и разб. водн. р-ров $FeCl_3$ путем измерения абсорбции света этими р-рами.

Г. Абрамова

14758. Гидролизо-кинетические характеристики триметафосфорной и тетраметафосфорной кислот. Мильченко В. В., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 52, 47—52

Кинетика гидролиза триметафосфата натрия (I) и тетраметафосфата натрия (II) в водн., щел. и кислых р-рах подчиняется ур-нию: $-dc/dt = \varkappa_1[OH^-] + \varkappa_2[H_3O^+]$. При одинаковых конц-иях щелочи и к-ты р-ция в кислой среде протекает в 3 раза быстрее, чем в щелочной. Скорость гидролиза I в 10 раз больше скорости гидролиза II. В нейтр. среде р-ция идет крайне медленно (2,8% II за 42 часа) и носит автокаталитич. характер. Энергия активации в 0,4 н. щелочи равна 18,0 для I и 26,8 *ккал/моль* для II. Предложен метод анализа аналитически неразличимых метафосфатов в смеси по их кинетике гидролиза.

С. Энтелис

14759. Кинетика реакции гидратации метафосфорных кислот. Бровкина И. А., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 52, 53—55

Изучалась кинетика гидратации триметафосфата Na (I) и тетраметафосфата Na (II) в 0,1 н. щел. и кислых водн. р-рах при 60—100°. Скорость р-ции в кислой среде в 10 раз больше, чем в щел. среде. Энергия активации р-ции (*ккал/моль*) в щел. среде для I 19,4—20,5, для II 26,3—26,8, в кислой среде для II 25,18—25,3. В одинаковых условиях скорость гидратации I в 15—20 раз превышает скорость гидратации II. Автор предлагает использовать это для идентификации соответствующих к-т.

С. Энтелис

14760. Влияние электролитической диссоциации на скорости реакций. Часть II. Реакция тиосульфата с бромистым пропилом в водном этаноле. Беван, Монк (The influence of electrolytic dissociation upon rates of reactions. Part II. The thiosulphatepropyl bromide reaction in aqueous ethanol. Bevan J. R., Monk C. B.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1396—1399 (англ.)

Изучена кинетика взаимодействия в 44%-ном C_2H_5OH бромистого пропила с $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$, CaS_2O_3 и SrS_2O_3 при 25° и с $Mg_2S_2O_3$ при 15—35°. Константа скорости, отнесенная к рассчитанной конц-ии $[S_2O_3^{2-}]$, равна 10^{-3} *л/моль сек* и не зависит от конц-ии тиосульфата, природы катиона и от ионной силы р-ра. Расчет $[S_2O_3^{2-}]$ проведен исходя из данных по константам ионизации солей с учетом образования в р-ре ионных пар. Энергия активации из данных с MgS_2O_3 равна 18,1 *ккал*, предэкспоненциальный множитель $1{,}5\cdot10^{10}$. В случае изопропилбромида k несколько зависит от ионной силы (I), при $I\rightarrow0$ $k = 7{,}2\cdot10^{-5}$ *л/моль сек.* Часть I см. РЖХим, 1956, 31993.

Д. Кнорре

14761. Кинетика гидратации ацетальдегида. Белл, Ранд, Уинн-Джонс (Kinetics of the hydration of acetaldehyde. Bell R. P., Rand M. H., Wynne-Jones K. M. A., Miss), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 8, 1093—1102 (англ.)

При 25° термич. методом (Bell, Clunie, Proc. Roy. Soc., 1952, **A212**, 33) изучена кинетика гидратации CH_3CHO в ацетатных буферных р-рах. Обнаружен общий кислотно-основный катализ. Р-ция следует 1-му порядку, причем константа скорости k_1 подчиняется ур-нию $k_1 = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + (k_a + k_b/r)c$, где k_0, k_{H^+}, k_{OH^-}, k_a и k_b — каталитич. константы соответ-

ственно р-рителя, ионов H^+ и OH^-, к-ты и основания, r — буферное отношение ([к-та] / [основание]) р-ра, c — конц-ия к-ты в буферном р-ре. Определены каталитич. константы муравьиной, уксусной, фенилуксусной и триметилуксусной к-ты и их анионов, пиридина и ряда его замещенных и их катионов, 2,4-дихлорфенола, ионов H_3O^+ и OH и H_2O. В случае кислотного катализа обнаружено, что $\lg k_a$ линейно связан с $\lg qK_a$, где K_a — константа диссоциации к-ты, q — статистич. поправка, равная 2 для к-т и 1 для пиридинов. В случае основного катализа получается более сложная зависимость, обусловленная стерич. затруднениями. Предполагается, что гидратация в присутствии к-ты протекает по схеме: $CH_3CHO + H_2O + A \rightarrow CH_3CH(OH)\overset{+}{O}H_2 + B$; $CH_3CH(OH)\overset{+}{O}H_2 + B \rightleftarrows CH_3CH(OH)_2 + A$, где A — общая к-та, B — общее основание. В случае гидратации, катализированной основанием, предполагается следующий механизм: $CH_3CHO + H_2O + B \rightarrow CH_3CH(OH)O^- + A$; $CH_3CH(OH)O^- + A \rightleftarrows CH_3CH(OH)_2 + B$. Г. Королев

14762. **Реакции карбонила. II. Кинетика образования циангидрина пропионового альдегида в метаноле.** Свербли, Борк (Carbonyl reactions. II. Kinetics of the formation of the cyanohydrin of propionaldehyde in methanol. Svirbely W. J., Brock Fred H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5789—5792 (англ.)

Р-ция изучалась при 25° в р-ре метанола с ацетатным буфером при разной ионной силе р-ра и разном составе буферного р-ра. Р-ция следует ур-нию второго порядка и протекает до конца. Солевой эффект очень мал. Р-ция катализируется ионами $CH_3CO_2^-$ и CH_3O^- (молярные каталитич. константы определены в 9,8 и $0{,}86 \cdot 10^6$ соответственно) и замедляется ионом H^+. При этом происходит только общий основной катализ. Полученные результаты подтверждают механизм, предложенный ранее (часть 1, РЖХим, 1955, 23301).

А. Ревзин

14763. **Гомогенная каталитическая гидрогенизация. V. Кинетика и механизм гидрогенизации различных солей меди (2+) в растворе хинолина.** Калвин, Уилмарт. **VI. Кинетика и температурный коэффициент гидрогенизации ацетата меди.** Уилмарт, Барш. **VII. Скорость гидрогенизации различных солей серебра в растворе пиридина.** Уилмарт, Капаун (Homogeneous catalytic hydrogenation. V. The kinetics and mechanism of hydrogenation of various cupric salts in quinoline solution. Calvin M., Wilmarth W. K. VI. The rate law and temperature coefficient for the hydrogenation of cupric acetate. Wilmarth W. K., Barsh Max K. VII. The rate of hydrogenation of various silver salts in pyridine solution. Wilmarth W. K., Kapauan A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1301—1305; 1305—1307; 1308—1311 (англ.)

V. Гидрогенизация солей Cu(2+) при 100° происходит только в присутствии соответствующих солей Cu (1+) как гомогенных катализаторов. В результате р-ции количественно образуются органич. к-та и соль Cu (1+). Получающаяся к-та несколько ингибирует р-цию. С поправкой на этот эффект скорость гидрогенизации безводн. $(CH_3COO)_2Cu$ протекает по 2-му порядку относительно CH_3COOCu, по 1-му порядку по H_2 и не зависит от конц-ии $(CH_3COO)_2Cu$. Скорость р-ции для моногидрата $(CH_3COO)_2Cu$ на $\approx 10\%$ ниже. Изучена также гидрогенизация Cu-солей карбоксильных к-т (знак (—) указывает на отсутствие каталитич. действия солей Cu (1+) соответствующей к-ты): стеариновой, бензойной, 4-нитробензойной (—) и 2-нитробензойной (—); салицилового альдегида и его производных; 4-гидроксисалицилальдегида, 4-гидроксиацетофенона, 5-хлорсалицилальдегида, 5-нитросалицилальдегида (—) и 3-нитросалицилальдегида.

VI. Изучена кинетика гомог. гидрогенизации $(CH_3COO)_2Cu$ в присутствии CH_3COOCu в р-ре хинолина при 25—100°. Скорость р-ции пропорциональна $[H_2]$ и $[CH_3COOCu]^2$. Константа скорости 3-го порядка равна $3{,}31 \cdot 10^3 \exp(-13700/RT)$ $(моль/л)^{-2}$ $сек^{-1}$. Для гидрогенизации с помощью D_2 при 25—60° энергия активации выше на ≈ 700 *кал/моль*. Определены растворимости в хинолине H_2 при 25—100° и D_2 при 25—60°.

VII. Кинетика гомог. гидрогенизации различных солей Ag изучалась в р-ре пиридина при 25—65°. Растворимость H_2 определена в 0,0467 *мл* H_2 на 1 *мл* пиридина при 25°. Р-ция гидрогенизации CH_3COOAg протекает количественно по 1-му порядку относительно CH_3COOAg и H_2 с образованием уксусной к-ты и осаждением металлич. Ag. Уксусная к-та замедляет, а металлич. Ag ускоряет р-цию. Зависимость константы начальной скорости от т-ры имеет вид $\kappa = 10^{7{,}64} \exp(-12500/RT)$ *л/моль сек*. Р-ции Ag_2SO_4 и AgF протекают приблизительно с той же скоростью, в то время как CF_3COOAg, $AgClO_4$ и AgCl не реагируют в этих условиях. В водн. р-ре дипиридинацетат Ag реагирует медленнее CH_3COOAg, а диаминацетат Ag не реакционноспособен. Скорость р-ции в р-ре пиридина увеличивается с ростом основности аниона. Авторы считают, что в стадии, лимитирующей скорость р-ции CH_3COOAg, образуется промежуточное в-во AgH. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 15977. А. Ревзин

14764. **Исследование каталитической активности хлористой меди (1+) III. Скорость разложения хлористого *o*-нитробензолдиазония.** Марек (Studium katalytické účinnosti chloridu měďného. III. Rychlost rozkladu *o*-nitrobenzendiazoniumchloridu. Marek J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 659—661 (чеш.)

Автор подтвердил справедливость ур-ний (Cowdrey W. A., Davies D. S., J. Chem. Soc., 1949, 48) для скорости разложения солей диазония действием CuCl также и для хлористого *o*-нитробензолдиазония (I). При отношениях CuCl : I между 0,16—0,08 и $[Cl^-] = 4{,}9$ *М* $\kappa = 450$; *n*-нитропроизводное при этих условиях разлагается с неизмеримо большой скоростью ($\kappa > 450$). Опыты проведены при 20° путем измерения объема освобожденного N_2. Часть II см. РЖХим, 1956, 32045.

J. Kovář

14765. **Солевые эффекты и ионные пары при сольволизе и аналогичных реакциях. III. Подавляющее действие общего иона на скорость и обмен анионами в ходе ацетолиза.** Уинстейн, Клиппингер, Фейнберг, Хек, Робинсон (Salt effects and ion pairs in solvolysis and related reactions. III. Common ion rate depression and exchange of anions during acetolysis. Winstein S., Clippinger E., Fainberg A. H., Heck R., Robinson G. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 328—335 (англ.)

Изучено подавляющее действие общего иона на скорость и анионный обмен при ацетолизе в абс. уксусной к-те толуолсульфонатов(Тс)или *n*-бромбензолсульфонатов (Вс) *экзо*-норборнила (I), 1-*n*-анизил-2-пропила (II), *dl*-*трео*-3-*n*-анизил-2-бутила (III), холестерола (IV) и 2-(2,4-диметоксифенил)-этила (V). Кинетика р-ций определялась по бромфеноловому синему титрованием вплоть до 90% превращения при 25 или 50°. Общий ион вводился в виде LiTc или LiBc. Авторы принимают следующую схему диссоциации: исходное в-во (*a*) ионизируется во внутреннюю ионную пару (*b*), где 2 иона противоположного знака находятся еще в контакте; затем происходит диссоциация во внешнюю ионную пару (*c*),

где 2 иона разделены молекулами р-рителя, форма *c* переходит в диссоциированный ион карбония (*d*). Продукты сольволиза могут образовываться как из *d*, так и из *c*. На основании кинетич. расчетов показано, что в том случае, если добавление общего иона вызывает обратную р-цию перехода *d* в *c*, то имеется верхний предел степени подавления скорости р-ции общим ионом. В случае интенсивной обратной р-ции перехода *c* в *b* не наблюдается подавления скорости р-ции общим ионом. Отсутствие обмена аналогичными ионами (такими как Тс и Вс) указывает на отсутствие обратной р-ции перехода *c* в *b*; наличие обмена указывает на переход *a* в *b*. Подавление скорости р-ции общим ионом при ацетолизе не наблюдалось для Тс или Вс **I**, **II** и **III** и заметно для **IV** и **V**. Обмен Тс на Вс в присутствии соответствующих солей Li не сопровождает р-цию ацетолиза **I**, но происходит при ацетолизе **IV** и **V**. Эти результаты указывают на отсутствие перехода *c* в *b* при ацетолизе **I** и на наличие этой р-ции для **IV** и **V**. Из рассмотрения спектров этих систем можно заключить, что *d* не образуется при ацетолизе **III**, **II** и **I**. В р-ции обмена, сопровождающей ацетолиз **III** — Вс, образуются ионные пары, а не *d*. Часть II см. РЖХим, 1956, 3444.

А. Ревзин

14766. **Физико-химическое изучение витамина B_1 и родственных соединений. III. Количественное изучение тиамина тиолового типа в водных растворах. (1) IV. Количественное изучение тиамина тиолового типа в водных растворах. (2). В а т а н а б э, А с а х и** (ビタミン B_1 とその關連物質の物理化學的研究・第3報・水溶液におけるチオール型 B_1 の擧動に關する定量的研究・その1・第4報・水溶液におけるチオール型 B_1 の擧動に關する定量的研究・その2. 渡邊厚，朝日豊），薬學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1046 — 1053 (япон.; рез. англ.)

III. Потенциометрич. титрованием щелочью в водн. р-ре исследована р-ция, при которой тиамин (**I**) обратимо переходит в соединение тиолового типа RCH_2N-$(CHO)CCH_3$= $C(SH)CH_2CH_2OH$ (**II**) (R 2-метил-4-амино-5-пиримидин). Скорость р-ции солей **I** со щелочью или к-той чрезвычайно велика при pH < 7 и низка при pH > 7. Скорость р-ции увеличивается с ростом т-ры и не зависит от типа солей **I** и добавляемых к-т. Измерены значения pK различных чистых солей **I** при 0—50° и найдено, что pK уменьшаются с повышением т-ры и не зависят от типа солей **I**.

IV. По высоте анодных полярографич. волн определены равновесные конц-ии **II** при различных pH и подтверждено, что **II** существует в физиологич. условиях. Полярографически исследована р-ция между *n*-хлормеркурибензоатом (**III**) и **I**. На основании того, что волна восстановления **III** быстро уменьшается при pH 9,2 и медленно — при pH 6,8, сделан вывод, что **II** образуется из солей **I**. Скорость образования **II** практически не зависит от типа солей **I**. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 28782.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 1143. K. Kitsuta

14767. **Алкилирование бензола олефинами. II. Р у с т а м о в Х. Р., Ч и р к о в Н. М.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2113—2119

Изучалась кинетика парофазного алкилирования бензола пропиленом при 75—155° и соотношении $C_6H_6 : C_3H_6$ = 1 : 1; 1 : 2 при суммарном давл. 100—500 *мм* рт. ст. в присутствии ортофосфорной и серной к-т, нанесенных для устранения диффузионных помех в виде тонкой пленки (10^{-4}—10^{-5} *см*) на поверхность стеклянной насадки. Наблюдения за ходом р-ции велись по изменению давления в системе. Алкилирование следует обратимой р-ции 2-го порядка. Константы скорости прямой р-ции, приведенные к 1 *г* кислоты-катализатора и к 1 *л* объема реактора, меняются в зависимости от условий опыта от $9 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ (*мм мин*)$^{-1}$. Эффективная энергия активации как на серной, так и на ортофосфорной к-тах близка к нулю. Р-ция ускоряется с ростом кислотности, для обеих к-т выполняется соотношение $\lg \kappa = 1{,}33\ H_0 - 13{,}05$ (κ_1 — приведенная константа скорости алкилирования, H_0 — функция кислотности исходной кислоты-катализатора. Часть I см. РЖХим, 1956, 50220 С. Энтелис

14768. **Кинетика образования ацеталя формальдегида и поливинилового спирта. О г а т а, О к а н о, Г а н к э** (Kinetics of the formation of the formal of polyvinyl alcohol. O g a t a Y o s h i r o, O k a n o M a s a y a, G a n k e T a k a s h i), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 2962—2964 (англ.)

Используя в качестве катализаторов H_2SO_4, $HClO_4$ и HCl, авторы изучали кинетику кислотно-каталитич. образования ацеталя формальдегида и поливинилового спирта в водн. среде при 70°. Константа скорости р-ции 2-го порядка связана линейным соотношением с функцией кислотности H_0 (тангенс угла наклона равен 1,07). Механизм, предложенный авторами, включает медленную стадию —$CH(OH) - CH_2 - CH(OH)$—$\overset{+}{C}H_2 + CH_2OH \rightarrow \overset{+}{C}H(OCH_2) - CH_2 - CH(OH) - CH_2$— и быстрое превращение образовавшегося продукта в ацеталь.

Л. Обухова

14769. **Распад перекиси бензоила в пентахлорэтане в присутствии трифторхлорэтилена. Р а д о, Л а з а р** (Rozpad bensoylperoxydu v pentachlóretáne za pritomnosti trifluórchlóretylénu. R a d o R., L a z á r M.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 5, 262—267 (словац.; рез. русс., нем.)

Исследован распад перекиси бензоила (0,031—0,356 *M*) в насыщ. р-ре трифторхлорэтилена (**I**) в пентахлорэтане (**II**), а также в чистом **II**. Константы скорости первого порядка для р-ции распада, найденные экстраполяцией к нулевой конц-ии перекиси, в **II** при 93,7° и в насыщ. р-ре **I** в **II** при 95,7°, равны $8{,}6 \cdot 10^{-5}$ и $20{,}2 \cdot 10^{-5}$ $сек^{-1}$. Эффективность инициирования полимеризации **I**, вычисленная с привлечением данных по скорости инициирования (РЖХим, 1956, 58286), равна 0,56±0,03.

Р. Милютинская

14770. **Влияние давления на скорость химических реакций. Часть 2. Д е й в и д, Х е й м а н** (The chemical effects of pressure. Part 2. D a v i d H. G., H a m a n n S. D.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1188—1191 (англ.)

Изучалось влияние давления (до 15 000 *атм*) на величину константы скорости (κ) трех типов р-ций, протекающих в жидкой фазе I. Сольволиз (алкоголиз) в нейтр. среде галоидных алкилов. II. Алкоголиз в щел. среде галоидных алкилов. III. Превращение изоцианата NH_4 в мочевину в воде при 60°. Увеличение гидростатич. давления увеличивает κ р-ций, идущих с образованием ионов $RX \rightarrow R^+ + X^-$, где R — алкильная группа, X — галоид (тип I) и отчасти р-ций $RX + OR^- \rightarrow ROR + X^-$ (тип II) и уменьшает константу скорости р-ций, в результате которых ионы расходуются: $NH_4^+ + (NCO)^- \rightarrow (NH_2)_2CO$ (тип III). Полученные результаты подтверждают предположение о том, что влияние увеличения давления на скорость ионных р-ций в жидкой фазе вызвано главным образом усилением взаимодействия ион — растворитель. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 57476.

Т. Резухина

14771. **Кинетика реакций при 30 000 *атм*. Д е й в и д, Х е й м а н, Л е й к** (Reaction kinetics at 30000 atmospheres. D a v i d H. G., H a m a n n S. D., L a k e S. J.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 2, 285—288 (англ.)

Реактор для изучения кинетики р-ций при давл. до 15000 *атм*, описанный ранее (см. пред. реф.), видо-

изменен применительно к давл. до 30 000 *атм*. Константа скорости метанолиза C_2H_5Cl при 65°, измеренная в этом реакторе по кол-ву выделяющейся HCl, растет от $4,7 \cdot 10^{-1}$ $сек^{-1}$ при 1 *атм* до $5,7 \cdot 10^{-5}$ $сек^{-1}$ при 30 600 *атм*. З. Майзус

14772. **Реакции четырехйодистого углерода с аммиаком и гидразином. Уотт, Мак-Брайд, Соуардс** (Reactions of carbon (IV) iodide with ammonia and hydrazine. Watt George W., McBride William R., Sowards Donald M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1562—1564 (англ.)

CJ_4 не сольволизируется в жидком NH_3, но вступает в обратимую р-цию аммонизации 1-го порядка с образованием единственного продукта лимонно-желтого цвета $CJ_4 \cdot 2NH_3$; константа скорости при —35° и 420 *мм* рт. ст. равна $1,28 \cdot 10^{-4}$ $сек^{-1}$. Давление диссоциации $CJ_4 \cdot 2NH_3$ 95 *мм* рт. ст. при —35°. Показано, что начальная стадия р-ции CJ_4 с $NaNH_2$ в жидком NH_3 является аммонолизом, катализируемым основаниями, с образованием CHJ_3 и JNH_2. В первичной р-ции CJ_4 с N_2H_4 образуются CHJ_3 и элементарный N_2. Эта р-ция может служить аналитич. р-цией на N_2H_4 в р-рах жидкого NH_3. См. также РЖХим, 1956, 6423. А. Ревзин

14773. **Кинетика реакции алюмогидрида лития с некоторыми первичными алкилбромидами. Молтер, Уотиз, Холлингсуэрт** (The kinetics of the reaction of lithium aluminum hydride with some primary alkyl bromides. Malter D. J., Wotiz John H., Hollingsworth C. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1311—1313 (англ.)

Кинетика р-ции $LiAlH_4$ с *н*-бутил- и *н*-амилбромидом исследовалась в эфирном р-ре при 25° в атмосфере N_2. Р-ция протекает в 2 стадии. Первая стадия идет по 2-му порядку с первым гидридом из $LiAlH_4$. Кинетика значительно более медленной второй стадии осложнена образованием осадка, который, по-видимому, является полимером $(AlH_3)_x$. А. Ревзин

14774. **Электрофильный катализ в реакциях замещения. Часть I. Анантараман** (Electrophilic catalysis in substitution reactions. Part I. Anantaraman R.), Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, 1955, **A4**, № 1, 43—52 (англ.)

Изучена кинетика сольволиза бензилхлорида в 71%-ном спирте в присутствии $HgCl_2$ как электрофильного катализатора. Константа скорости р-ции 1-го порядка линейно зависит от конц-ии $HgCl_2$ с коэфф. пропорциональности 0,84. Ионы Cl^- в отсутствие $HgCl_2$ не влияют на скорость р-ции, в присутствии $HgCl_2$— снижают скорость до величины, соответствующей теоретически вычисленной, в предположении, что происходит взаимодействие $HgCl_2 + 2Cl^- \rightleftarrows HgCl_4^{2-}$. А. Ревзин

14775. **Кинетика щелочного гидролиза дикарбоксилатов диметилциклогексана. Кавелл, Чапман, Джонсон** (Kinetics of the alkaline hydrolysis of dimethyl cyclohexane dicarboxylates. Cavell E. A. S., Chapman N. B., Johnson M. D.), Chemistry and Industry, 1956, № 18, 376—377 (англ.)

Кинетика щел. гидролиза диметиловых эфиров диметилциклогекс ндикарбоновых к-т изучалась в смеси ацетон-вода (3:1 по объему) в избытке KCl при т-рах 0—60°. Найдены следующие величины lg *A* (*A* — предэкспонент в *л/моль сек*) и энергии активации *E* (*ккал/моль*) для 1- и 2-й стадий гидролиза диметиловых эфиров к-т: *транс*-циклогексан-1,2-дикарбоновая к-та 5 9; 10,3 и 6,5; 13,3; *цис*-циклогексан-1,3-дикарбоновая к-та 6,8; 10,4 и 6,2; 10,4; *транс*-циклогексан-1,4-дикарбоновая к-та 6,8; 10,5 и 5,9; 10,0. А. Ревзин

14776. **Обмен ртути между хлоридом ртути и *п*-ртутьхлорбензойной кислотой. Серфонтен, Акен** (Mercury exchange between mercuric chloride and *p*-chloromercuribenzoic acid. Cerfontain H., Aken G. M. F. A. van), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2094—2095 (англ.)

С целью получения меченой *п*-ртутьхлорбензойной к-ты исследована р-ция ее обмена с $Hg^{203}Cl_2$ в р-ре при 5°. Константа скорости р-ции равна $1,09 \pm 0,03$ *л/моль сек*, энергия активации равна 12,0 *ккал/моль*. Л. Обухова

14777. **Изотопный эффект водорода в реакции металирования тиофена. Гроновиц, Хальварсон** (The hydrogen isotope effect in the metalation of thiophene. Gronowitz Salo, Halvarson Kjell), Arkiv kemi, 1955, **8**, № 4, 343—345 (англ.)

Исследовано металирование тиофена, меченного тритием, при помощи *н*-бутиллития. При металировании C_4H_4S-3-t вся активность обнаружена в 2-тиофенкарбоновой к-те, что указывает на отсутствие обмена водородом в положении 3 во время протекания р-ции металирования. При металировании C_4H_4S-2-t обнаружен значительный изотопный эффект водорода: $k_T/k_H \leqslant 0,17$. Этот результат соответствует предположению о нуклеофильном характере действия литийорганич. соединений при металировании и об ограничении скорости р-ции процессом элиминирования водорода. Препаративная часть работы описана ранее (РЖХим, 1956, 3734). Б. Каплан

14778. **Обмен серы в полисульфидах и некоторых ускорителях вулканизации. Гурьянова Е. Н., Васильева В. Н., Кузина А. С.** (ポリサルファイドおよび或る加硫促進剤における硫黄の交換・E. N. Gur'yanova, V. N. Vasil'eva, L. S. Kuzina), ソ連經濟化學工業レポート, Сорэн кэйдзай, кагаку когё рэпото, Рапорт хим. пром-сти, 1956, № 11, 1—36 (япон.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 6418. Х. Б.

14779. **О влиянии нитрогруппы в некоторых реакциях с гидроокисями арилртути. Петухов Г. Г.** Сб. статей по общей химии. Том 2. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1953, 989—991

Для выяснения роли р-рителя при фотораспаде металлорганич. соединений изучался распад гидроокиси *п*-нитрофенилртути в этилцеллозольве и нитрометане под действием света Hg-лампы. В первом случае единственным продуктом р-ции является окись *п*-нитрофенилртути, устойчивость которой авторы объясняют сильным влиянием группы NO_2. В нитрометане р-ция протекает по ионному механизму; в этом случае образуется фенилнитрометилртуть (I), строение которой доказано аналитически и по р-ции с KCl в уксуснокислом р-ре. Приводится описание проведенного в работе синтеза I и ее свойств. Э. Блюмберг

14780. **Скорость разложения надсернокислого калия в эмульсиях углеводородов. Юрженко А. И., Бражникова О. П.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1311—1314

Йодометрически изучалась кинетика термич. распада персульфата K в водн. эмульсиях толуола, гексана, α-метилстирола и стирола при 70 и 80°, в присутствии некаля и без него, при различных pH водн. фазы. Опыты проводились в термостатированной качалке. Как и в гомог. среде, р-ция распада перекиси 1-го порядка, но протекает с большей скоростью при всех исследованных pH. Ускорение сопровождается снижением энергии активации р-ции на 4—7 *ккал*, что авторы объясняют каталитич. действием поверхности раздела фаз. Присутствие в эмульсии некаля еще больше ускоряет р-цию. А. Лебедев

14781. **Кинетические исследования с применением полярографа. Сообщение III. Связь между скоростью восстановления в гомогенной системе и потенциалом**

полуволны. Швабе, Берг (Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen mit dem Polarographen. III. Mitteilung. Zusammenhänge zwischen Reduktionsgeschwindigkeiten im homogenen System und polarographischen Halbstufenpotentialen. Schwabe K., Berg H.), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 1-2, 78—109 (нем.)

На основании исследований, устанавливающих соотношение между окислительно-восстановительным потенциалом и скоростью восстановления и окисления, показано, что при восстановлении оксазинов, тиазинов и феназинов ур-ние $\lg k_1 / k_2 = b(E_1^0 - E_2^0)$ (1) (Dimroth O., Angew. Chem., 1933, 46, 571) остается справедливым при замене E_1^0 и E_2^0 на соответствующие потенциалы полуволны ($\Pi_{1/2}$). Ур-нием (1) при некоторых предположениях могут быть описаны также необратимые превращения. В этом случае ур-ние принимает вид: $\Delta\lg k = B\Delta\pi_{1/2}$. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 51497.

Резюме авторов

14782. **Кинетика образования оксимов; температурные коэффициенты скоростей образования некоторых оксимов. Фицпатрик, Гетлер** (Kinetics of oxime formation; temperature coefficients of rate of formation of several oximes. Fitzpatrick Francis W., Gettler Joseph D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 530—536 (англ.)

Авторы установили 2-й порядок р-ции образования оксимов в водн. фосфатном буферном р-ре (pH 7) при 0° и 25°. При 0° константы скорости (*л/моль сек*) имеют следующие значения: ацетон 0,157, диэтилкетон 0,0332, пинаколин 0,00193, циклопентанон 0,0315, циклогексанон 1,46, фурфураль 0,0195, ацетофенон 0,000924, метилизопропилкетон 0,0331, метилизобутилкетон 0,0193, метилэтилкетон 0,0807, ди-*н*-пропилкетон 0,0153. Найдено линейное соотношение между логарифмами констант скоростей образования семикарбазонов и оксимов.

Л. Обухова

14783. **Эффект самодиффузии при орто-пара-превращении твердого водорода, содержащего примесь кислорода. Мотидзуки, Нагамия** (Effect of self-diffusion on the ortho-para conversion in oxygen contaminated solid hydrogen. Motizuki Kazuko, Nagamiya Takeo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 6, 654—656 (англ.)

14784. **Взрывные пределы озона с кислородом. Кук, Спейдингер, Киффер, Кламп** (Explosion limits of ozoneoxygen mixtures. Cook Gerhard A., Spadinger Edward, Kiffer Alfred D., Klumpp Charles V.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 736—741 (англ.)

Взрывной распад (ВР) O_3 в смесях с O_2 исследовался в газовой и жидкой фазах при различных способах инициирования. Из опытов в газовых смесях O_3-O_2 в колбе диам. 9,9 *см* с конденсорной искрой до 0,47 *дж*, при отсутствии органич. примесей, напр. в смазке кранов, устанавливается безопасная конц-ия при комнатной т-ре и 1 *атм* — 9 мол.% (13 вес. %). В опытах с нагретой платиновой проволокой в колбе диам. 11 *см* при 20° и 1 *атм* ВР происходит при 11,2% O_3; до 17% O_3 взрывы слабые, без разрушения колбы. Но в других опытах детонация наблюдалась даже при 9,2% O_3 при достаточно сильном инициировании и достаточной длине цилиндрич. сосуда. Стабильность O_3 при комнатной т-ре значительно ниже, чем у C_2H_2, что соответствует соотношению их термодинамич. и кинетич. свойств: теплоты образования 34 и 54,2, свободные энергии 39,1 и 50, энергии активации 24 и 40,5 *ккал/моль* для O_3 и C_2H_2, соответственно. В смеси жидких O_3 и O_2, в навеске объемом до 1 *мл*, с искрой в 20 *кв* ВР при 18,6% O_3 в навеске до 21 *мл* — 20% O_3. В ударных испытаниях в навеске смеси жидких O_3 и O_2 объемом 0,5 *мл* ВР при 23% O_3. Безопасной конц-ией O_3 при т-рах выше —180° считается 20 мол. % (27 вес. %). Среди возможных причин ВР отмечаются: органич. загрязнения, катализирующие распад O_3; утечка из резервуара более легко испаряющегося компонента O_2, с повышением конц-ии O_3 в жидкости; чрезмерное охлаждение, напр., в жидком N_2 до —195,8° вместо —183° в жидком O_2, что приводит к выделению фазы, обогащенной O_3. Приготовление O_3 из абсолютно очищ. от органич. примесей O_2 значительно повышает стабильность O_3, но не устраняет опасности детонации, напр., в результате сжатия включений газообразного O_2.

А. Соколик

14785. **Двухпламенное горение смесей двуокиси азота с водородом. Насиров Я. Н., Шаулов Ю. Х.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 868—870

При фотографировании распространения сферич. пламени смеси H_2— NO_2 в стеклянной колбе с зажиганием в центре зафиксировано последовательное распространение двух пламен, разделенных промежутком времени $\sim 10^{-3}$ сек. Методом, предложенным ранее (Зельдович Я. Б., Шаулов Ю. Х., Ж. физ. химии, 1946, **20**, 1359), установлено, что в первом пламени образуются NO и N_2, колич. соотношение между которыми зависит от давления и состава исходной смеси. Авторы считают, что, так же как и в случае горения CH_3ONO_2 (см. ссылку выше), процесс протекает в две стадии. В первом пламени NO_2 превращается в NO, в затем вследствие повышения т-ры за счет адиабатич. сжатия в замкнутом объеме происходит воспламенение смеси H_2 — NO.

Э. Блюмберг

14786. **Влияние инертных газов на взрывные пределы цианистого водорода. Лаффитт, Джеймс** (The influence of inert gases on the explosion limits of cyanogen. Laffitte P., J. James H.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 616—619 (англ.)

Статическим методом при пониженных давлениях определены взрывные пределы (ВП) для сухих смесей HCN + воздух, содержащих 9,1; 13; 16,7; 33,3 и 50% HCN, и для аналогичных смесей, в которых азот воздуха заменен на Ar или He. Самое высокое значение ВП наблюдалось в случае He, а самое низкое — в случае Ar. Авторы считают, что взрыв носит преимущественно тепловой характер. Эксперим. результаты интерпретированы в рамках тепловой теории взрыва, причем показано, что различие ВП для разных смесей обусловлено теплопроводностью этих смесей.

Г. Королев

14787. **Скорости горения метана при высоком давлении. Дидериксен, Вулфхард** (The burning velocity of methane flames at high pressure. Diederichsen J., Wolfhard H. G.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 8, 1102—1109 (англ.)

Измерение нормальной скорости распространения пламени (СП) метано-воздушных (I) и метано-кислородных смесей (II) различного состава производилось методом бунзеновской горелки в закрытых бомбах для давлений 0,115—40 *ата*. Сохранение постоянства числа Рейнольдса (Re = 1200) достигалось путем изменения диаметра горелок от 9,15 *см* при низких и до 0,25 *см* при высоких давлениях, при соответствующем изменении объемов бомбы от 158 *л* до 55 *мл*. Для I СП с ростом давления убывает, причем максим. СП, соответствующая смеси с 95% O_2 от стехиометрич., изменяется от 50 до 6 *см/сек*; СП меньше зависит от давления при 0,115—2 *ата* и больше — при 2—40 *ата*. Для II стехиометрич. состава СП равна 380 *см/сек* и не зависит от давления, при 200%-ном содержании O_2 от стехиометрич.— слабо убывает с давлением от 350 до 300 *см/сек*. Расчетом адиабатич. т-р и состава

продуктов диссоциации установлена корреляция между СП и конц-ней гидроксила, что, по мнению авторов, является указанием на диффузионный характер распространения пламени. В. Басевич

14788. **Влияние реакции, предшествующей воспламенению, на скорость распространения пламени в пропано-воздушных смесях. Даггер, Унст, Хаймел** (Effect of preflame reaction on flame velocity of propane-air mixtures. Dugger Cordon L., Weast Robert C., Heimel Sheldon), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 589—595 (англ.)

Методом Гюи-Михельсона определялись скорости распространения пламени (u_f) в пропано-воздушных смесях, предварительно нагревавшихся в течение определенного времени контакта (τ) в изотермич. условиях при 617—894° К. Расход O_2 за время τ определялся парамагнитным анализом (Pauling L., Wood R. E., Sturdivant J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 795). В продуктах окисления C_3H_8 при 867° К и $\tau = 4$ сек. ИК-спектрометрически и гравиметрически (путем абсорбции на аскарите и ангидроне) обнаружены H_2, H_2O, CO, CO_2, C_3H_6 и C_2H_4. При 783° К и $\tau = 1—5$ сек. не наблюдалось влияния р-ции, предшествующей воспламенению, на u_f. Заметное уменьшение u_f с увеличением τ обнаружено для смесей $(C_3H_8/O_2):(C_3H_8/O_2) = 1{,}15$ или 1,43 при 867° К и $\tau > 2$ сек. Кривая $[O_2] = f(\tau)$ при $\tau = 2$ сек. резко меняет наклон. Автор считает, что при $\tau < 2$ сек. образуются продукты, в которых u_f больше или равно u_f в пропано-воздушной смеси. При $\tau > 2$ сек. эти продукты успевают окисляться до CO_2 и H_2O. Наблюдавшееся падение u_f с увеличением τ, по мнению авторов, обусловлено разбавлением горючей смеси CO_2 и H_2O. Г. Королев

14789. **О роли распространения пламени в процессе сгорания в дизеле. Басевич В. Я., Соколик А. С.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 729—734

В продолжение работы по изучению процесса в дизеле (РЖХим, 1956, 7690) исследовалась стадия сгорания в камерах 2 типов со степенью сжатия 9,3 и 13,8. Приведенные серии кинокадров, полученных методами прямой и шлирен-съемки, дают возможность наблюдать образование и распространение холоднопламенного очага, а после воспламенения регистрируют образование и распространение нескольких турбулентных фронтов пламени. Сопоставление прямых и шлирен-кинорегистраций показывает, что наблюдаемые точечные очаги свечения образуются в сгоревшем газе за фронтом пламени и не связаны непосредственно с развитием процесса горения. Приводятся наблюдения по возникновению ударных волн в начальной стадии процесса. А. Соколик

14790. **Взрывное разложение и горение гидразина. Грей, Ли** (Explosive decomposition and combustion of hydrazine. Gray Peter, Lee J. C.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 692—700 (англ.)

При 370—540° в пирексовых сосудах диам. 26 и 46 *мм* определялись давления взрыва (ДВ) смесей $N_2H_4+O_2$. Обнаружено, что обработка поверхности сосуда, увеличение отношения поверхности к объему и разбавление смеси He повышает, а разбавление смеси N_2 и Ar и увеличение процента O_2 в смеси снижает ДВ. При т-рах >420° и давлениях, меньших ДВ, для смесей, содержащих <50% N_2H_4, наблюдается воспламенение особого рода: меньшей интенсивности и с заметным периодом индукции (τ). Результаты газового анализа показывают, что в течение τ накапливается ~20% H_2; после вспышки процент H_2 уменьшается более чем в 10 раз. Обнаружено, что для воспламенения этого типа существует верхний и нижний пределы. Искусственно приготовленные смеси, состав которых соответствует составу смесей в конце τ, взрываются мгновенно. Добавление N_2H_4 к таким смесям приводит к появлению τ, величина которого возрастает с ростом процента N_2H_4 в смеси. Авторы делают вывод, что воспламенение с задержкой обусловлено побочной р-цией H_2+O_2, которая ингибируется N_2H_4 и не имеет места, пока N_2H_4 не израсходуется полностью. Результаты интерпретированы в рамках тепловой теории взрыва, однако сильная взрываемость смесей, богатых O_2, а также влияние поверхности реакционного сосуда указывают на то, что наряду с тепловым механизмом взрыва имеет место и радикальный механизм. При 600—700° наблюдалось взрывное разложение чистого N_2H_4. Г. Королев

14791. **Изучение каталитического действия органических аминов при дегидрировании с помощью серы. Женнен, Хенс** (Recherches sur la catalyse de l'action déshydrogénante du soufre par les amines organiques. Jennen Albert, Hens Maurice), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 786—787 (франц.)

Изучено дегидрирование тетралина с помощью серы до нафталина при 200° в присутствии малых добавок ароматич. аминов (0,016 моля амина на 87,5 *мл* тетралина). Каталитич. действие аминов возрастает в ряду: *n*-толуидин, дифениламин, триэтаноламин, этилбензиланилин. Предложен механизм процесса с промежуточным образованием иона S_2^-. О. Крылов

14792. **Реакция в твердом состоянии в системе $ZrO_2—Al_2O_3—SiO_2$. Фаулер** (Solid-state reaction in the system $ZrO_2—Al_2O_3—SiO_2$. Fowler H.), Nature, 1956, **178**, № 4525, 158—159 (англ.)

Изучены р-ции в твердом состоянии при 1650° в смесях окислов ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2. Рентгенографич. анализ продуктов р-ции показал, наряду с ZrO_2, Al_2O_3 и SiO_2, присутствие муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и циркона $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Сделан вывод о существовании в конечных продуктах (в зависимости от состава) двойных систем $ZrO_2—3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $ZrO_2 \cdot SiO_2—3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ или тройных систем $ZrO_2—3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2—Al_2O_3$, $ZrO_2—ZrO_2 \cdot SiO_2—3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $ZrO_2 \cdot SiO_2—SiO_2—3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В соединении $ZrO_2 \cdot SiO_2$ и смесях $Al_2O_3—ZrO_2 \cdot SiO_2$ и $ZrO_2 \cdot SiO_2—3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ отмечено частичное плавление во время р-ции. О. Крылов

14793. **Кинетика термического распада перманганата калия в присутствии алюминия. Осиновик Е. С., Белькевич П. И.,** Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. БССР, Сер. физ.-техн. н., 1956, № 1, 127—129

Изучено термич. разложение чистого $KMnO_4$ (I) и I с добавкой 16,5% порошкообразного Al. При 265° Al почти не влияет на скорость р-ции. При 350° скорость распада чистого I в ~3 раза, а скорость распада I в присутствии Al в ~5 раз больше, чем при 265°. Добавка Al уменьшает время достижения максим. скорости р-ции. Ускоряющее действие Al объяснено влиянием теплового эффекта р-ции $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 7000$ *кал/кг* на образование начальных центров р-ции распада I, ускоряемой твердым продуктом распада. О. Крылов

14794. **Кинетика термического разложения сульфата магния. Ковальская** (Kinetyka termicznego rozkładu siarczanu magnezowego. Kowalska E.), Przem. chem., 1956, **12**, № 8, 442—445 (польск.; рез. русс., англ.)

Весовым методом при 930—1050° изучено термич. разложение чистого безводн. $MgSO_4$. Определена энергия активации 49 358 *кал/моль*. Добавки 5—40% SiO_2 увеличивают скорость разложения $MgSO_4$. А. Шехтер

14795. О разложении $CdBr_2$ при облучении электронами. Судзуки (Über die elektronische Zersetzung von $CdBr_2$. Suzuki Sho), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 5-6, 288—290 (нем.)
Электронографически изучены моно- и поликристаллич. образцы $CdBr_2$, приготовленные испарением порошкообразного $CdBr_2$ на воздухе. При достаточно высоких значениях интенсивности облучающего препарат электронного луча и ускоряющего напряжения начинается разложение $CdBr_2$ и на электронограмме появляются кольца, указывающие на присутствие металлич. Cd среди продуктов р-ции. А. Шехтер

14796. Исследование в электронном эмиссионном микроскопе процесса карбонизации молибдена углеродом из газовой фазы. Баш, Прёйсс, Эппрехт (Elektronenemissionsmikroskopische Untersuchung der Karburierung von Molybdän aus der Gasphase. Bas E. B., Preuss L. G., Epprecht W.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 231—232 (нем.)
Мо-монокристаллы диам. 1,4 *мм* получались нагреванием поликристаллич. проволоки до т-ры, близкой к т-ре плавления, в спец. печи при растяжении. Карбонизация Мо проводилась внутри эмиссионного микроскопа нагреванием монокристалла Мо в бутане при давл. 10^{-4}—10^{-3} *мм* рт. ст. После слабой карбонизации при 1750° К на эмиссионном изображении острия появляются неравномерно разбросанные науглероженные участки, слабо ориентированные. Выдерживая образец при этой т-ре, можно наблюдать диффузию углерода по поверхности Мо и внутрь металла. При охлаждении появляются удлиненные пластинки карбида с преимущественной ориентацией. Более сильная карбонизация вызывает появление поликристаллич. структуры, приписанной авторами образованию пластинок Mo_2C на поверхности Мо и исчезающей после длительного нагревания препарата при $\sim$2200° К. Быстрая карбонизация при 2300° К вызывает появление мозаичной структуры. И. Третьяков

14797. Некоторые закономерности и механизм окисления твердых тугоплавких соединений титана. Самсонов Г. В., Голубева Н. К., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1258—1266 (рез. англ.)
Изучено окисление плотных компактных образцов карбида титана TiC (I), нитрида титана TiN (II) и борида титана TiB_2 (III) на воздухе при 300—1000°. Кинетич. изотермы окисления I и II, полученные весовым методом, состоят из двух участков: начального криволинейного и последующего прямолинейного, а окисление III подчиняется параболич. закону. Кажущиеся энергии активации окисления I 42 900, II 54 940 и III 74 640 *кал/моль*. Хим., рентгенографич., электронографич. и металлографич. анализы показали, что в 1-м периоде окисления I и II на поверхности Ti образуется плотная пленка твердых р-ров TiC-TiO или TiN-TiO и окисла TiO; во втором периоде окисления на эту пленку наслаиваются более рыхлые высшие окислы Ti_2O_3 и TiO_2. При окислении III на поверхности образуется слой боратов Ti. Электрич. сопротивление окисленных образцов I, II и III сильно возрастает при повышении т-ры окисления выше 600—700°, за счет образования большого кол-ва высших окислов. Предположено, что лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов кислорода через пленку продуктов р-ции, образующуюся на поверхности образцов. О. Крылов

14798. Об окислении титана. Кинна, Кнорр (Über die Oxydation von Titan. Kinna Willy, Knorr Willy), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 8, 594—598 (нем.; рез. англ.)
Изучено окисление массивного металлич. Ti при 800—1200°. Скорость окисления Ti не зависит от давления O_2 при 20—760 *мм* рт. ст. В течение первых 30 час. окисление протекает по параболич. закону: $x = k\sqrt{t}$, где x — увеличение веса образца, t — время, k — константа. При больших t кинетич. закон окисления ближе к линейному $x = kt$. На поверхности при 800° образуется пленка TiO_2 со структурой рутила. При 1000—1200° кинетика окисления Ti сильно отклоняется и от параболич., и от линейного закона. При 1000° скорость окисления в O_2 и в воздухе практически одинакова, при 1200° значительно выше в O_2. Внешний слой после окисления состоит из плотной пленки TiO_2. Внутренняя граница ее, как показывают опыты с Pt, нанесенной на Ti в качестве меченого атома, совпадает с первоначальной границей Ti/газ. Под слоем TiO_2 находится смесь пористых окислов TiO, Ti_2O_3 и TiO_2. Далее идет металлич. Ti, в котором, как показывают опыты по измерению твердости, растворено значительное кол-во O_2. Авторы считают, что при окислении происходит диффузия как ионов Ti^{4+}, так и O^{2-} через окисную пленку. Изучено действие добавок Cr, V, W, Mo, Ta в кол-ве 1% к Ti. При 650° Cr ускоряет, Mo замедляет окисление, а V, Ta и W почти не оказывают влияния. При 800° V не влияет, а W, Mo, Cr и Ta замедляют окисление. О. Крылов

14799. Окисление вольфрама. Уэбб, Нортон, Уагнер (Oxidation of tungsten. Webb Watt W., Norton John T., Wagner Carl), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 2, 107—111 (англ.)
Окисление отшлифованных пластинок W толщиной 0,05 *см* с поверхностью 4—10 *см*² при нагревании в атмосфере O_2 при 700—1000° изучено весовым методом. В первый период окисление подчиняется параболич. закону, а затем — линейному. Вычислены константы скорости окисления для первого и второго периодов при различных т-рах. При насыщении кислорода водяным паром и при увеличении отношения периметра пластинки к площади скорость окисления мало изменяется. При окислении образуются наружный толстый пористый слой желтой окиси WO_3 и внутренний тонкий слой плотного темно-синего окисла неопределенного состава, скорость образования которого обратно пропорциональна его толщине, и который, по-видимому, с постоянной скоростью переходит во внешний слой. Толщина внутреннего слоя стремится к предельному значению, когда скорость его образования становится равной скорости его превращения в желтую окись. Предложено ур-ние, описывающее обе стадии окисления: $\Delta m/A = a/b[X + Y(f - 1)]$, где Δm — потеря в весе, A — площадь пластинки, f — отношение содержания О на 1 *г-атом* металла в наружном слое к содержанию О во внутреннем слое, X — функция от кол-ва О в барьерном слое, Y — зависит от времени, a и b — константы. Б. Анваер

14800. Исследования окисления в системах металл — углерод. Уэбб, Нортон, Уагнер (Oxidation studies in metal-carbon systems. Webb Watt W., Norton John T., Wagner Carl), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 2, 112—117 (англ.)
Измерялись изменения в весе образцов металлов и углеродсодержащих сплавов при нагревании в атмосфере сухого O_2 (см. пред. реф.) и отдельно определялось кол-во окисленного углерода. Вычислены константы скорости окисления для Ni, Mn и сплавов Ni-C и Mn-C при 1000°, W и сплавов W-C при 700 и 1000°, Ti при 1000° и карбидов Ti при 900 и 1000°. Карбид Ni окисляется значительно быстрее, чем чистый Ni, карбид W — скорее чем W; скорости окисления карбидов Mn и Ti мало отличаются от скорости окисления этих металлов. Твердый сплав карбида Ti с 20% Ni окисляется так же, как чистый карбид Ti; сплав карбида Ti с Ta и Nb при 1000° окисляется в 4 раза медленнее, чем TiC. Б. Анваер

14801. Окисление ниобия при высоких давлениях. Бриджес, Фасселл (High pressure oxidation of niobium. Bridges Donald W., Fassell W. Martin, Jr), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 6, 326—330 (англ.)

Спомощью кварцевых весов изучено окисление ниобия при 400—800° и постоянном давлении O_2 (*p*)~1—48 *атм*. Скорость окисления (*w*) постоянна во времени и при 400—550° *w* не зависит от *p*, а выше 550°— возрастает с ростом *p*. При 575° наблюдался максимум, а при 650°— минимум *w*. Теоретич. рассмотрение показало, что адсорбция кислорода происходит очень быстро и является равновесной и что скорость р-ции определяется последующими стадиями процесса. Для объяснения результатов опытов при т-рах выше 650° вводится предположение о взаимодействии между адсорбированными молекулами. Авторы объясняют различия в скоростях окисления разных образцов Nb зависимостью энергии взаимодействия между молекулами от начальных ориентаций молекул. После введения соответствующих поправок в интервале 500—800° получена энергия активации окисления ~9—10 *ккал/моль*.

О. Крылов

14802. К вопросу о толщине первичных окисных пленок на алюминии и железе. Андрущенко Н. К., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1900

Проведены опыты по окислению Fe-порошка (I) с уд. поверхностью 0,5 $м^2/г$ и пленок Fe (II) и Al (III) толщиной 200—500 А, осажденных на стекло в вакууме. Толщина окисной пленки, образующейся на I при окислении в O_2 и на воздухе при давл. от 1—3 *мм* рт. ст. до 1 *атм*, равна 4 слоям. Окисление II и III, изученное манометрич. методом при комнатной т-ре и начальном давл. 0,1—0,15 *мм* рт. ст., в основном завершается с течением первых 10 мин. после образования окисной пленки толщиной 17—20 слоев на II и 7—8 слоев на III (при расчете на видимую поверхность).

В. Фролов

14803. Окисление алюминия в атмосферах сухого и влажного кислорода. Харт (The oxidation of aluminium in dry and humid oxygen atmospheres. Hart R. K.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A236**, № 1204, 68—88 (англ.)

Изучено окисление электрополированных монокристаллов Al в сухом O_2 при 20° и 760 *мм* рт. ст. и в O_2, насыщ. парами H_2O до 80% относительной влажности, при 25° и 760 *мм* рт. ст. Для оценки толщины окисной пленки (δ) использовались три метода: анодная поляризация, электронография и измерение емкости высокочастотным мостом. Совпадение между цифрами, полученными тремя методами, удовлетворительное. Скорости роста окисной пленки на гранях монокристалла Al (100), (110) и (111) приблизительно одинаковые. В сухом O_2 изменение δ от времени *t* подчиняется закону: $1/\delta = -K \lg (t + t_0) + K'$ (где t_0 — константа, соответствующая толщине пленки, присутствующей на Al после электрополировки, *K* и *K'* — константы). За несколько дней δ достигает 30А и далее практически не изменяется. Присутствие паров H_2O ускоряет рост δ: пленка, образующаяся за 7 дней окисления, на 10 А толще, чем при окислении в сухом O_2, причем рост δ не прекращается. Закон роста δ в течение первых 10 час. во влажном O_2 $\delta = K \lg (t + t_0) + K'$, а в последующее время $1/\delta = -K \lg (t + t_0) + K'$. Все окисные пленки, полученные как в сухом, так и во влажном O_2, электронографически аморфны. Предположено, что при обратно логарифмич. законе рост пленки лимитируется стадией диффузии ионов металла через поверхность металла, при логарифмич. законе — движением ионов и электронов через пленку окисла.

О. Крылов

14804. О структуре магнетита в слоях реакционной диффузии при восстановлении гематита. Архаров В. И., Богословский В. Н., Физ. металлов и металловедение, 1956, 3, № 2, 254—268

14805. Рекомбинация атомов водорода на металлических поверхностях. Пиккап, Трапнелл (Recombination of hydrogen atoms at metal surfaces. Pickup K. G., Trapnell B. M. W.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 182 (англ.)

По ранее опубликованным данным (Katz и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2258) об активности металлов первого длинного периода по отношению к рекомбинации атомов H составлен график зависимости активности от порядкового номера. С ростом порядкового номера активность металлов растет до максимума для Co, после чего падает. Предположено, что каталитич. активность по отношению к рекомбинации атомов H связана с электронной структурой металла и что рекомбинация на металлах протекает с участием хемосорбированного водорода.

О. Крылов

14806. Некоторые поверхностные реакции на плоскостях спайности стибнита. Сато (輝安鉱劈開面における二三の表面現象・佐藤亮一郎), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1955, **24**, № 10, 413—416 (япон.; рез. англ.)

Электронографическим методом изучены поверхностные р-ции на стибните (Sb_2S_3). Показано, что в ряде случаев водн. сульфат Cu реагирует со стибнитом на плоскостях спайности последнего, давая достаточно крупные кристаллиты сульфидов Cu (CuS и $Cu_{1,8}S$); отмечено, что иногда выделялся продукт р-ции, который автору не удалось идентифицировать. Исследована структура поверхностной пленки ксантогената Cu, образующегося при воздействии водн. ксантогената на мелкокристаллич. или аморфные продукты р-ции.

А. Литманович

14807. Кинетика на идеальных и реальных поверхностях. Будар (Kinetics on ideal and real surfaces. Boudart Michel), A. J. Ch. E. Journal. 1956, **2**, № 1, 62—64 (англ.)

Показано, что кинетич. ур-ния каталитич. процессов на заведомо неоднородных поверхностях, как правило, могут быть получены исходя из классич. Лэнгмюр — Хиншельвудовских представлений о кинетике на однородных поверхностях. Так, например, кинетич. ур-ния, предложенные для разложения SbH_3 (РЖХим, 1956, 42684) и для синтеза NH_3 (Темкин М. И., Пыжов В. Н., Acta physicochim. U.R.S.S., 1940, **12**, 327), можно получить, предположив однородность поверхности или иной тип распределения. По мнению автора, при обработке эксперим. данных по поверхностным р-циям, механизм которых неизвестен, необходимо: 1) написать ур-ние для зависимости скорости р-ции *r* от парц. давлений компонентов (P_i) в форме $r = kP_A^a \cdot P_B^b \cdot P_C^c$, где *k*, *a*, *b*, *c* — константы; 2) найти возможный механизм р-ций, который в предположении классич. кинетики на однородной поверхности согласуется с этим ур-нием; 3) дать строгий анализ зависимости констант ур-ния от различных факторов (давления, т-ры и т. д.) и проверить правильность предположенного механизма р-ции.

О. Крылов

14808. О неоднородности поверхности катализатора ZnO — Cr_2O_3. Ван, Кинуяма, Фудзита (On the nonuniform surface nature of zinc chromium oxide catalyst. Kwan Takao, Kinuyama Taro, Fujita Yuzaburo), J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido, Univ., 1954, **3**, № 1, 28—35 (англ.)

При малых заполнениях Θ при 300—400° изучена хемосорбция CO_2 на ZnO и на бинарных оксидных катализаторах, содержащих ZnO и Cr_2O_3 в отношениях

1:1 и 2:1. Электронографич. и рентгенографич. методами показано, что оба контакта содержат хромит Zn (с шпинельной структурой) и ZnO. Теплоты хемосорбции CO_2 на $ZnO — ZnCr_2O_4$ и на ZnO равны; по мнению авторов, это показывает, что CO_2 хемосорбируется только на поверхности компонента ZnO. По эксперим. полученным значениям Θ подсчитано, что в бинарном катализаторе $ZnO — ZnCr_2O_4$ ZnO занимает только 2—3% всей поверхности. А. Шехтер

14809. **Степенной кинетический закон в гетерогенном катализе.** **К а н** (Power rate law in heterogeneous catalysis. K w a n T a k a o), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1033—1037 (англ.)

Показано, что кинетич. ур-ния гетерог. каталитич. р-ций в ряде случаев можно получить, исходя из предположения о хемосорбции компонентов по степенному закону (приводящему при адсорбционном равновесии к изотерме Фрейндлиха), причем константы этих кинетич. ур-ний можно вычислить из эксперим. констант хемосорбции. Эти теоретич. представления автор применяет к определению порядка р-ции и энергии активации синтеза NH_3 на активном и отравленном водой железном катализаторе, р-ции $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ на окисножелезном и рутениевом катализаторах, конверсии $o\text{-}H_2 \rightarrow n\text{-}H_2$ на W, гидрокрекинга этана на промотированном железном катализаторе и окисления CO на Ni. Автор получает данные, хорошо согласующиеся с опубликованными эксперим. результатами других исследователей. О. Крылов

14810. **Исследование металлов, подвергнутых спеканию, посредством измерения перенапряжения.** **К р е м е р, Х и т м а й р** (Investigation of sintered metals by means of overvoltage measurements. C r e m e r E., H i t t m a i r P.), Powder Metallurgy Bull., 1956, **7**, № 3—6, 82—87 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1955, 294) было показано, что между каталитич. активностью различных металлов по отношению к пара-орто-превращению водорода и перенапряжением водорода (η) на этих металлах существует связь и что металлы, прессованные и подвергнутые спеканию, обладают более высокой каталитич. активностью и имеют меньшее η при одинаковой силе тока i, чем гладкие металлы. В настоящей работе показано, что как на гладких Co и Ni, так и на порошках Co и Ni, спрессованных при разных давлениях и подвергнутых спеканию при 1000°, выполняется ур-ние Тафеля: $\eta = a + b \lg i$, причем $b \cong 0{,}18—0{,}19$ (η измерялось в 2н. H_2SO_4). На прессованных металлах, не подвергавшихся спеканию или спекавшихся при 500°, кривые $\eta = f(\lg i)$ имеют почти горизонтальный начальный участок ($b \sim 0{,}007$), за которым следует быстрый подъем до $b \sim 0{,}18$. Увеличение давления прессования от 14,5 до 57 *кг/см²* не изменяет значений η образцов, не подвергавшихся спеканию, и увеличивает η спекавшихся образцов. Предположено, что плоская часть кривых $\eta = f(\lg i)$ обусловлена частичным р-рением мелкодисперсного металлич. порошка в 2н. H_2SO_4. О. Крылов

14811. **Исследование физико-химических свойств пятиокиси ванадия. III. Механизм каталитического окисления SO_2 в свете теории полупроводников. (1). Уточнение механизма, предложенного Калдербанком.** **К а в а г у т и** (五酸化バナジウムの物理化學的性質について・第3報・半導體論によるSO₂接觸酸化の機構・その1・Calderbank の機構の修正について・河口武夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 835—838 (япон.)

Критика работы Калдебранка (Calderbank H., J. Appl. Chem., 1952, 2, 482). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 14539.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 5943; T. Katsurai

14812. **Исследование катализаторов с помощью радиоактивного Cl^{36}. Часть II. Состояние хлора, осаждающегося на катализаторах.** **Х о р и у т и, Т а н а б э, В а т а н а б э, Т а н а к а** (Research on catalysis by means of radiochlorine Cl^{36}. Part II. State of chlorine deposited on catalysts. H o r i u t i J u r o, T a n a b e K o z o, W a t a n a b e Y o s h i h i r o, T a n a k a K a z u n o r i), 北海道大學觸媒研究所紀要, Хаккайдо дайгаку сёкубай кенкюсе киё, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 1954, **3**, № 1, 10—15 (англ.)

Изучены активность, хим. состав и свойства соединений, содержащих радиоактивный Cl^{36} и осаждающихся на поверхностях катализаторов Zn, Pt, Pd, Fe, Fe_3O_4, Ni, Au, Cu, графита и стекла при контакте их с радиоактивной HCl*. Часть I см. РЖХим, 1956, 15653. А. Шехтер

14813. **Кинетическое определение энергий связи как подход к теории подбора катализаторов. I. Методика исследования и опыты с окисью хрома.** **Б а л а н д и н А. А., Т о л с т о п я т о в а А. А.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1367—1375 (рез. англ.)

Определены энергии активации (ε) р-ций дегидрогенизации циклогексана и метилциклогексана, а также дегидрогенизации и дегидратации изопропилового и *н*-бутилового спиртов на окиси хрома в проточной системе при 318—549°. Из найденных данных вычислены энергии связи атомов Cr с атомами H, C и O, а также адсорбционные потенциалы катализатора для рассмотренных р-ций. Построены «вулканообразные» кривые (РЖХим, 1954, 30330; 1956, 433). С. Киперман

14814. **Псевдоморфизм в синтетическом железном аммиачном катализаторе.** **В е с т р и к, З в и т е р и н г** (Pseudomorphism in the iron synthetic ammonia catalyst. W e s t r i k R., Z w i e t e r i n g P.), Proc. Koninkl. nederl. akad. Wetensch., 1953, **B56**, № 5, 492—497 (англ.)

14815. **Никелевые катализаторы, приготовленные разложением формиата никеля. Термическое разложение формиата никеля и хранение катализаторов в газообразных продуктах разложения.** **Х о и д з у м и, Я м а н а к а** (義酸ニッケルの分解によるニッケル觸媒. 義酸ニッケルの分解及び分解氣體中における生成觸媒の保存性. 保泉澄, 山中龍雄), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, **31**, № 5, 350—354 (япон.; рез. англ.), Abstrs Kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1955, **25**, 19 (англ.)

Описан метод приготовления активных Ni-катализаторов разложением формиата Ni (I) в атмосфере газообразных продуктов разложения без введения посторонних газов в реакционный прибор. Разложение ведется в стеклянном сосуде, открытый конец которого опущен в воду. При гидрогенизации аллилового спирта при обычных т-рах и давлениях приготовленные авторами катализаторы не уступают по активности катализаторам, полученным разложением I в трифенилметане, и значительно активнее образцов, полученных разложением I в H_2. Активность приготовленных контактов не понижается при длительном хранении их в газообразных продуктах разложения I. А. Шехтер

14816. **Никелевые гидрогенизационные катализаторы, приготовленные разложением смешанных формиатов никеля и других металлов.** **Х о и д з у м и, Я м а н а к а** (ニッケルを主體とする混合義酸鹽から得られる還元用觸媒について. 保泉澄, 山中龍雄), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, **31**, № 5, 355—359 (япон.; рез. англ.), Abstrs Kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1955, **25**, 19

Изучена активность по отношению к гидрогенизации аллилового спирта Ni-катализаторов, приготовленных термич. разложением бинарных смесей формиатов

Ni и ~20 других металлов. Найдено, что смешанные Ni-Al-, Ni-Zn-, Ni-Ce-, Ni-Zr-, Ni-V и Ni-Cr-катализаторы активнее Ni-катализаторов; промотирующее действие этих 6 металлов примерно одинаковое и проявляется при содержании их 1—15% в контакте. А. Ш.

14817. **Применение потенциометрического метода к исследованию контакта из окиси цинка. Части I, II. Томасси, Либусь** (Zastosowanie metody potencjometrycznej do badania kontaktu z tlenku cynkowego. Część I, II. Tomassi W., Libuš Z.), Przem. chem., 1956, **12**, № 7, 382—385, 386—388 (польск.; рез. русс., англ.)

I. Для 10 различных препаратов ZnO определена каталитич. активность при разложении CH_3OH, изучена адсорбция на них красителей из слабых р-ров, а также проделаны потенциометрич. измерения. Установлено, что потенциометрич. метод с применением порошковых электродов позволяет отчетливо различать препараты, приготовленные разными способами. Пониженным значениям потенциала ZnO соответствуют повышенные значения каталитич. активности. Между результатами потенциометрич. и каталитич. измерений, по мнению авторов, обнаружена более явная связь, чем между результатами каталитич. и адсорбционных измерений.

II. Показано, что работавший порошковый ZnO-катализатор (К) имеет более низкое значение потенциала, чем неработавший. По мнению авторов, снижение потенциала вызвано образованием свободного Zn в К во время проведения на нем р-ции разложения CH_3OH. Потенциал К падает по мере увеличения длительности работы. В начальный период работы большим изменениям потенциала К соответствуют небольшие изменения каталитич. активности. М. Сахаров

14818. **Потенциометрическое исследование катализатора $Zn_2Fe(CN)_6 + Cu^{2+} + Fe^{3+}$, проявляющего каталитический ионный антагонизм. Томасси, Мязек** (Potencjometryczne badanie kontaktu $Zn_2Fe(CN)_6 + Cu^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdots}$ wykazujacego katalityczny antagonizm jonowy. Tomassi W., Maizek M.), Przem. chem., 1956, **12**, № 8, 446—447 (польск.; рез. русс., англ.)

Потенциометрическим методом путем исследования порошковых электродов изучены катализаторы, содержащие ионы Cu^{2+} и Fe^{3+}, осажденные на $Zn_2Fe(CN)_6$ как на носителе. Каталитич. свойства изученного контакта по отношению к р-ции разложения H_2O_2 зависят от порядка введения в него ионов Cu^{2+} и Fe^{3+}. Потенциал порошковых электродов непрерывно изменяется при изменении конц-ии ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в катализаторе. Отмечается преобладающее влияние иона Fe^{3+} на установление потенциала порошкового электрода. А. Шехтер

14819. **Катализ на напыленных металлических пленках. I. Изменения сопротивления никелевых пленок во время каталитических реакций. II. О механизме разложения паров муравьиной кислоты на никеле. Ринеккер, Хансен** (Katalyse an aufgedampften Metallfilmen. I. Widerstandsänderungen von Nickelfilmen während katalytischer Reaktionen. II. Über den Mechanismus des Ameisensäuredampf-Zerfalls am Nickel. Rienäcker Günther, Hansen Norbert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1-3, 162—176; **285**, № 3-6, 283—286 (нем.)

I. При проведении каталитич. р-ций на тонких слоях Ni, полученных испарением Ni в высоком вакууме, изучалось электрич. сопротивление (*R*) этих слоев. Изменения *R* при контакте с H_2 показывают, что на поверхности Ni-пленки образуется прочно адсорбированный слой водорода (Ni — H), не слетающий при откачке до 10^{-6} *мм* рт. ст. и частично окисляющийся при напускании в прибор O_2. При гидрировании бутадиена и C_6H_6 в смесях с H_2, а также при распаде муравьиной к-ты изменения *R* указывают, по мнению авторов, что каталитически активным является Ni — H и р-ции гидрирования бутадиена и C_6H_6 протекают с участием хемосорбированного водорода, а распад паров HCOOH — с первичным отщеплением протонов, а не с переходом электронов к металлу, как это считал Шваб (Schwab G.-M., Trans. Faraday Soc., 1948, **42**, 689). С. Киперман

II. Показано, что на тонких Ni-слоях, полученных испарением, кинетика разложения HCOOH при 150—250° протекает по нулевому порядку с торможением. Энергия активации равна 21—25 *ккал*. В опытах с предварительным введением в реакционную зону H_2O, CO_2, HCHO, CO или H_2 установлено, что только CO оказывает небольшое тормозящее действие на кинетику р-ции, недостаточное для объяснения всего тормозящего эффекта; при добавлении H_2 наблюдается незначительное ускорение р-ции. Полученные результаты указывают, по мнению авторов, на механизм р-ции, включающий стадии: $HC(O)OH + H^+(адс.) + 2e^-(мет) \rightarrow H_2 + HCOO^-$; $HCOO^- + [Мет]^+ \rightarrow CO_2 + Мет^{(-)} — H^{(+)}$. М. Сахаров

14820. **Исследование влияния макрофакторов на скорость каталитического окисления этилена. Рубаник М. Я., Холявенко К. М., Гороховатский Я. Б., Белая А. А., Попова Е. Н., Щербакова Г. Д.**, Укр. хим. ж., 1956, 22, № 2, 190—196

Методом отдельных гранул (Русов М. Т. и др., «Катализ». Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 164) в динамич. условиях изучено каталитич. окисление этилена в окись этилена на Ag-катализаторах, приготовленных в виде пористых таблеток. В области т-р 170—220° при 1,5% C_2H_4 в смеси скорость р-ции остается приблизительно одинаковой при изменении среднего диаметра зерен катализатора от 1,5—6 *мм*. При 220 и 280° скорость р-ции на мелких зернах больше, чем на крупных; с повышением т-ры это различие увеличивается, распределение т-ры по диаметру таблетки равномерное; разность т-р катализатора и поступающих на него газов увеличивается от 9 до 54° с повышением т-ры газовой смеси от 190 до 257°. При изучении р-ции проточно-циркуляционным методом (Темкин М. И. и др., Докл. АН СССР, 1950, **74**, 763) увеличение скорости циркуляции в 3,8 раза в области т-р 203—310° не влияет на скорость р-ции. В интервале 170—200° скорость р-ции не зависит от диаметра зерен катализатора, меняющегося от 1—2 до 4—5 *мм*, а при повышении т-ры скорость р-ции на мелких зернах катализатора увеличивается больше, чем на крупных. Энергия активации при т-рах до 220° равна 17,5—18,5 *ккал/моль*, а при 220—260° 8 *ккал/моль*. Сделан вывод, что р-ция в лобовой части катализатора при т-рах до 210—230° и диаметре зерен до 5 *мм* протекает в кинетич. или внутренней переходной областях, а при более высоких т-рах, независимо от зернения — во внешней переходной или внешней диффузионной областях; в остальных частях катализатора, по мнению авторов, р-ция протекает при т-рах до 210—230° и зернении до 5 *мм* — в кинетич. области, а при 230—260° в области внутренней диффузии. С. Киперман

14821. **Восстановление этиленовых соединений гидразином на палладированном угле. Пьетра** (Riduzione di composti etilenici con idrazina e carbone palladiato. Pietra Silvio), Ann. chimica, 1956, 46, № 7-8, 477—482 (итал.)

В присутствии палладированного угля малеиновая, фумаровая, кротоновая, сорбиновая, муконовая и коричная к-ты восстанавливаются с выходом 85—100% при нагревании щел. р-ров их натриевых солей с небольшим избытком гидразина в течение 0,5—3 час.

на водяной бане; стильбен восстанавливается до дифенилэтана с выходом в 95% при нагревании в спирт. р-ре с большим избытком гидразина в течение 7 час. Автор считает, что гидрирование протекает путем прямой передачи водорода олефиновым соединениям, так как в условиях изученных р-ций не наблюдалось заметного разложения гидразина. Б. Каплан

14822. Энергии активации каталитической дегидрогенизации первичных и вторичных спиртов. Брихта, Луэтич (The energies of activation of the catalytic dehydrogenation of primary and secondary alcohols. Brihta I., Luetić P.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 2, 93—100 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Дегидрогенизация спиртов изучена в присутствии скелетного Cu-катализатора в циркуляционной системе при атмосферном давлении (с удалением газообразных продуктов р-ции), при 150—250° и малых степенях превращения. Энергия активации дегидрогенизации метанола равна (*кал/моль*) 21 860, этанола 15 010, пропанола-1 12 140, пропанола-2 6030, *н*-бутанола-1 12 420, *н*-бутанола-2 5920, 3-метил-бутанола-1 12 160 и формальдегида 8300. Дегидрогенизация всех изученных спиртов протекает по нулевому порядку. Авторы полагают, что первичным актом процесса является ослабление связи O — H с хим. адсорбцией гидроксильного водорода и последующим отрывом второго атома H. С. Киперман

14823. К взаимодействию этилового спирта с аммиаком на катализаторах. Дорофеев В. В., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 89—93

Изучено взаимодействие C_2H_5OH с NH_3 на окисных катализаторах SiO_2 (I), CuO (II), NiO (III), Al_2O_3 (IV) и на смешанных катализаторах IV-I, III-I, II-I, IV-III, II-III, IV-II, IV-III-I, IV-II-I, полученных совместным осаждением соответствующих сульфатов. В проточной системе при 300, 350 и 400° образуются пиридиновые основания, главной составной частью которых является α- и γ-пиколин, альдегид-коллидин и β-коллидин. Активность чистых окислов незначительна, из смешанных контактов лучшим оказался $Al_2O_3 \cdot NiO$, на котором при оптимальной т-ре 350° выход конденсата, кипящего выше 100°, был 28,8% за один проход. По мнению авторов, описанный метод может быть рекомендован для синтеза соответствующих пиридиновых оснований. С. Киперман

14824. Специфичность никелевых катализаторов. Влияние диметилдисульфида на гидрогенизацию олефиновых углеводородов. Пайнс, Марешаль, Посл (Specificity of nickel catalysts. Effect of dimethyl disulfide upon hydrogenation of olefinic hydrocarbons. Pines Herman, Marechal Joseph, Postl W. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6390—6391 (англ.)

В проточной системе при т-ре 300° и давл. 10 *атм* изучено влияние сернистых соединений на специфичность действия Ni-катализатора, нанесенного на кизельгур, в р-циях гидрогенизации 3,3-диметил-1-бутена (I) и циклогексана (II). В присутствии 1% диметилдисульфида имеет место значительная гидроизомеризация I и II с образованием 75% 2,3-диметилбутана и соответственно 15% метилциклопентана. В отсутствие сернистых соединений образуется лишь 7% 2,3-диметилбутана и соответственно 1% метилциклопентана. Предполагается, что сернистые соединения, отравляя активные места катализатора, вместе с тем способствуют проявлению его кислотных свойств. С. К.

14825. Необратимый катализ дипентена на скелетном никеле в жидкой фазе. Дранишников Г. Л., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1390—1393

Показано, что скелетный Ni является высокоактивным катализатором необратимого катализа (Зелинский Н. Д., Глинка Н. Л., ЖРХО, 1911, **43**, 1084). При 175° в течение 1—2 час. дипентен в жидкой фазе количественно превращается в смесь *n*-цимола и *n*-ментана в соотношении 2 : 1. С. Киперман

14826. Кинетическое исследование гидрирования жиров. Влияние яда, образующегося при каталитической реакции, на скорость гидрирования. Мияке, Симамура (Kinetic studies on hydrogenation of fat. An effect of poison formed in catalysis on the rate of hydrogenation. Miyake Ryoichi, Shimamura Yoshizo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 5, 611—616 (англ.)

Статическим методом при 180° и атмосферном давлении H_2 изучена кинетика гидрирования китового жира на двух образцах смешанных Cu — Cr_2O_3-катализаторов, типа описанных Адкинсом (Adkins H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 1138). Кинетика гидрирования формально подчиняется ур-нию 1-го порядка, однако не зависит от конц-ии молекул непредельных соединений. Предположено, что падение скорости в процессе р-ции вызвано самоотравлением. Добавление свежей порции жира частично восстанавливает активность, т. е. отравление обратимо. Предложено кинетич. ур-ние $dx/dt = k_1(N_0 - k_2x)$ (где x — кол-во поглощенного H_2, t — время, k_1 — константа скорости гидрирования на 1 активный центр, N_0 — начальное число активных центров, k_2 — константа скорости отравления поверхности). Применение этого ур-ния показало изменение k в процессе р-ции, связанное, по мнению авторов, с селективностью гидрирования различных непредельных соединений. О. Крылов

14827. Превращения циклогексена на дейтерированном алюмосиликатном катализаторе. Панченков Г. М., Грязнова З. В., Ганиченко Л. Г., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 546—548

Пропускание циклогексена над катализатором состава 35,5% Al_2O_3, 64,5% SiO_2, содержащим на 100 *г* 185 *мэкв* дейтерия при 350°, приводит к продуктам изомеризации в 5- и 6-членные циклы и полимерным продуктам, частично замещ. на дейтерий. С увеличением объемной скорости от 0,13 до 3,0 (*объем в-ва / объем катализатора. час*) глубина изомеризации (x) уменьшается в ~2 раза, содержание D снижается в 20—30 раз; изотопный обмен полностью прекращается при $x \sim 0,5$. Результаты отвечают кинетич. ур-нию $K = (n_0 / l) \{-\ln(1-x) - x\}$, где K — кажущаяся константа скорости изомеризации, l — длина слоя катализатора, n_0 — число молей C_6H_{10}, поступающих в единицу времени. На чистой Al_2O_3, содержащей 145 *мэкв* дейтерия на 100 *г* при 350° протекают р-ции изомеризации и обмена, а на чистой SiO_2, содержащей дейтерий, при 450° эти р-ции не идут. С. Киперман

14828. Распределение продуктов синтеза Фишера — Тропша в присутствии железных катализаторов. Вейнгертнер, Дешпанде (The distribution of the products of Fischer — Tropsch synthesis with iron catalysts. Weingaertner E., Deshpande P. K.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **(A — B)**, **38**, № 2, A115—A135 (англ.)

Проведен теоретич. анализ распределения парафиновых, олефиновых и кислородсодержащих соединений в продуктах каталитич. синтеза на основе CO и H_2. Результаты сопоставлены с эксперим. данными для Fe-катализаторов. Показано, что объемы различных парафиновых фракций находятся в обратной линейной зависимости от квадрата числа углеродных атомов. Образование олефинов подчиняется аналогичному закону с отклонениями в случае высших олефинов в сторону более резкой обратной зависимости от числа атомов C. По мнению авторов, образование олефино-

вых углеводородов идет преимущественно через полимеризацию промежуточных радикалов, и частично через полимеризацию этилена. С. Киперман

14829. **Коксообразование на алюмосиликатных катализаторах крекинга.** **Клименок Б. В., Андреев Е. А., Гордеева В. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 5, 525—530

Изучались состав и природа углистых отложений, образующихся на алюмосиликатном катализаторе во время крекинга *н*-гексана при т-рах 460—520°, в динамич. условиях при объемной скорости 0,27—1,74 час$^{-1}$. С увеличением продолжительности крекинга от 1,5 до 180 мин. образующийся кокс, отвечающий вначале примерному составу $CH_{1,6}$, обедняется водородом до предельного состава $CH_{0,5}$; основное удаление водорода происходит в начале процесса. Ненасыщенность кокса, характеризуемая йодными числами, в ходе процесса каталитич. крекинга уменьшается. Скорость насыщения кокса уменьшается при повышении т-ры крекинга и мало зависит от изменения объемной скорости подачи сырья. С. Киперман

14830. **Фтористый водород как катализатор крекинга.** **Плюснин В. Г., Бабин Е. П.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 9, 1401—1404

Изучены каталитич. свойства 95—98%-ного HF-газа при крекинге нефтяного сырья. В стационарных условиях исследован крекинг отбензиненной краснокамской нефти при 350—400°, давл 150—250 *ат* и 10—15% HF; в динамич. условиях проводился крекинг керосина прямой гонки и широкой фракции из башкирских нефтей при 400—500°, давл. 1—3 *ат* и скоростях подачи газообразного HF 12—13 *г-моль/час*, а сырья—0,374—1,720 *г-моль/час*. Показано, что газообразный HF катализирует р-ции крекинга при 400—500° в динамич. условиях и не ускоряет полимеризацию непредельных углеводородов. Наибольший выход продуктов крекинга (фракции до 200°), превосходящий выход при термич. крекинге в ~ 9 раз, получен при 450°, 3 *ат* и скорости подачи сырья 0,845 *г-моль/час*. В стационарных условиях HF как катализатор крекинга активнее алюмосиликатного катализатора, но хуже хлористого алюминия. Недостатками метода применения HF являются большое газообразование (до 6-кратного по сравнению с термич. крекингом) и относительно высокая непредельность продуктов крекинга. А. Дулов

14831. **Меченые катализаторы в процессе каталитического крекинга.** **Гинн** (Tracing catalysts in refinery crackers. Guinn V. P.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 69—72 (англ.)

Метод радиоактивных индикаторов с использованием высокочувствительных сцинтилляционных счетчиков предложен для изучения в процессе каталитич. крекинга двух проблем: а) поведения флюидного алюмосиликатного катализатора при регенерации и б) дезактивации этого катализатора. Для этой цели следует выбирать меченые атомы нелетучие, не окисляющиеся и не восстанавливающиеся в процессе крекинга. Показано, что этим условиям удовлетворяют γ-излучатели: Ce^{144}, Cr^{51} и Sc^{46}, которые адсорбируются на поверхности алюмосиликата из подкисленных водн. р-ров треххлористых солей и покрывают поверхность почти однородным слоем. Приведен пример кривой потери массы свежего катализатора в регенераторе, полученной с помощью меченых атомов. О. Крылов

14832 Д. **Кинетика гомогенной жидкофазной реакции между окисью пропилена и метиловым спиртом, катализированной NaOH.** **Пекорини** (Kinetics of the homogeneous liquid-phase reaction between propylene oxide and methyl alcohol catalyzed by sodium hydroxide. Pecorini Hector Andrew. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 778—779 (англ.)

Скорость расходования окиси пропилена (I) при ее р-ции с CH_3OH, приводящей к образованию 1-метокси-2-пропанола (II), при 35—100° в присутствии 0,03—1,5% NaOH описывается ур-нием $dx/d\theta = 3{,}24 \cdot 10^{13} \times \exp(-17\,800/RT)\ [NaOH]_0\ [aH]\ [b]/n$, где $[aH]$ — конц-ия CH_3OH, $[b]$-конц-ия I, n — число молей реагирующих в-в в 100 *г* смеси. В тех же условиях скорость р-ции I + II описывается ур-нием $dy/d\theta = 3{,}15 \cdot 10^{10} \times \exp(-14\,600/RT)\ [NaOH]_0\ [abH]/[b]/n$, где $[abH]$ — конц-ия II. Ур-ние скорости некатализированной р-ции I + CH_3OH при 45—145° имеет вид $dx/d\theta = 2{,}52 \cdot 10^{8} \times \exp(-16\,900/RT)\ [aH]\ [b]/n$. З. Майзус

14833 Д. **Кинетика окисления акридана и акридан-3-сульфоната натрия различными неорганическими окислителями.** **Кац** (The kinetics of the oxidation of acridan and acridan-3-sodium sulfonate by various inorganic oxidizing agents. Katz Walter. Doct. diss., Wayne Univ., 1953), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2421 (англ.)

Спектрофотометрическим методом изучены скорость окисления акридана посредством $FeCl_3$ и $SnCl_4$ и акридан-3-сульфоната натрия посредством ионов $Fe(CN)_6^{3-}$ и *o*-фенантролина Fe(3+). З. Майзус

14834 Д. **Кинетика катализированного окисления циклогексана с точки зрения цепной теории вырожденных разветвлений.** **Денисов Е. Т.** Автореф. дисс. канд. хим. н. МГУ, М., 1956

См. также: раздел *Произ-во катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Кинетика и механизмы р-ций 15208, 15209. Гетерогенный органич. катализ 15233, 15254, 15293, 15294, 15314. Топохимия 14938. Произ-во и св-ва катализаторов 15246, 16081, 16130—16137, 16657—16659, 16725, 17383. Каталитические процессы 16086, 16660, 16723, 16724, 16726, 16738—16743. Др. вопр. 14942, 14944, 15231

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

14835. **Новый чувствительный химический актинометр. II. Ферриоксалат калия как стандартный химический актинометр.** **Хатчард, Паркер** (A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. Hatchard C. G., Parker C. A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1203, 518—536 (англ.)

Подробно исследованы свойства ферриоксалатного актинометра, который может употребляться в области 436—254 *мμ* (квантовый выход изменяется от 1,11 до 1,25). Рекомендуется употребление р-ра 0,006 *M* $K_3Fe(C_2O_4)_3$ в 0,1 н. H_2SO_4. Слой толщиной в 1 *см* поглощает 99% энергии вплоть до 390 *мμ*. Кол-во образовавшегося Fe (2+) определяется спектрофотометрированием (510 *мμ*) комплекса с фенантролином. Чувствительность ферриоксалатного актинометра в 1000 раз больше чувствительности уранилоксалатного актинометра в его обычном употреблении и в 100 раз больше, чем при усовершенствованном методе работы (РЖХим, 1956, 65425). Часть I см. РЖХим, 1955, 28538. Х. Багдасарьян

14836. **Фотохимическое образование озона. Влияние посторонних газов на сенсибилизированную ртутью реакцию при 2537 А и несенсибилизированную реакцию при 1849А.** **Волман** (The photochemical formation of ozone. Foreign gas effects on the mercury sensitized reaction at 2537 A and the unsensitized

reaction at 1849 A. Volman David H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6034—6036 (англ.)

Изучено влияние посторонних газов на образование O_3 в струе O_2 при облучении светом ртутной лампы (λ 1849 и 2537А). В случае применения H_2O-фильтра, поглощающего радиацию 1849А, образование O_3 наблюдается только в присутствии сенсибилизатора (Hg). При сенсибилизированной р-ции (СР) на стенках реакционного сосуда появляется оранжевый осадок HgO. Поскольку обнаружено, что на каждый атом сенсибилизатора образуется ~60 молекул O_3, р-ция $Hg^* + O_2 = HgO + O$ не имеет существенного значения в механизме фотосинтеза O_3. Предполагается, что образование O_3 при СР протекает по следующему механизму: $Hg^* + O_2 = Hg + O_2^*$; $O_2 + O_2^* = O_3 + O$; $O + O_2 + M = O_3 + M$ (1); $Hg^* + M = Hg + M^*$; $O_2^* + M = O_2 + M^*$ (2), где М— третья частица. Самая большая скорость образования O_3 (W) при СР наблюдается в присутствии добавок Не. В присутствии других инертных газов W уменьшается в последовательности: He, Ar, N_2, CO_2. В случае несенсибилизированной р-ции (НР) уменьшение W происходило в обратной последовательности: CO_2, N_2, Ar, He. Поскольку р-ция (2) входит в механизм как СР, так и НР, прямо противоположное влияние инертных газов в случае СР и НР можно объяснить только тем, что воздействие инертных газов на р-цию (2) значительно сильнее, чем на р-цию (1). Г. Королев

14837. Энергетические выходы при фотохимическом получении озона, теоретические и экспериментальные значения. Бринер, Мюнцхубер (Les rendements énergétiques de la production photochimique de l' ozone; valeurs théoriques et valeurs expérimentales. Briner Émile, Münzhuber Albert), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1829—1832 (франц.)

На основании литературных данных сопоставлены теоретич. и опытные величины затрат энергии при получении O_3 различными методами. Теоретич. расчет показывает, что при освещении O_2 светом λ 1750 А на каждый поглощенный квант света образуется две молекулы O_3. Энергия, необходимая для диссоциации молекулы O_2 на атом О в нормальном состоянии и атом О в возбужденном состоянии (^1D), равна 163,8 *ккал/моль*. Теоретич. выход O_3 составляет 508 *г/квт-ч*. Эксперим. выход много ниже. При освещении газообразного O_2 ртутными лампами (λ 1850, 1940, 1970 и 2000 А) мощностью 7 и 28 *вт* получены выходы O_3 323 и 169 *мг*. Освещение жидкого O_2 лампой мощностью 450 *вт* увеличивает выход до 3,2 *г/квт-ч*. Получение O_3 методом электрич. разряда дает от 100—150 *г/квт-ч*. Если разряд проводить в жидком O_2, выход повышается до ~300 *г/квт-ч*. Электролиз системы $H_2SO_4 - H_2O$ при т-рах, немного выше точки эвтектики (—75°), приводит к выходу O_3 12 *г/квт-ч*. С. Поляк

14838. К вопросу о фотохимическом образовании гексахлорциклогексана. Швабе, Раммельт (Beiträge zur photochemischen Bildung von Hexachlorcyclohexan. Schwabe K., Rammelt P. P.), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 5—6, 310—333 (нем.)

Фотохимическая р-ция между жидким бензолом и растворенным в нем хлором изучалась в широкой области конц-ий при λ 385, 446 и 547 *mμ*. Р-ция 1-го порядка как по отношению к хлору, так и по отношению к бензолу. Квантовый выход р-ции (при молярном отношении $Cl_2 : C_6H_6 = 1$) равен 2500. Квантовый выход значительно повышается с ростом конц-ии Cl_2 и не зависит от интенсивности света и λ в области 365—436 *mμ*. Температурный коэфф. р-ции (20—40°) равен 1,72 на 10°. Доля γ-изомера в образовавшемся гексахлорциклогексане, определенная полярографически и биологич. методом, практически не зависит от условий р-ции. Предложен цепной механизм р-ции. В. Пикаева

14839. О квантовом выходе излучения. Степанов Б. И., Докл. АН СССР, **99**, № 6, 1954, 971—974

Выведена общая ф-ла для квантового выхода люминесценции с учетом различной населенности энергетич. уровней люминесцирующими частицами, изменения числа частиц на нижнем и верхнем уровнях при облучении. Учитывается также зависимость вероятности оптич. переходов от плотности равновесной и падающей радиации. Выход равен $A/(A+d)$ (A — вероятность переходов с излучением, а d — вероятность безызлучательных переходов) только при больших плотностях падающей радиации и одновременно большой величине exp ($h\nu/\kappa T$). Из ф-лы следует также, что выход зависит от интенсивности падающего света и т-ры. Е. Ануфриева

14840. Квантовый выход люминесценции сложных молекул. Степанов Б. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 4, 493—501

Рассмотрены эксперим. и теоретич. работы по определению квантового выхода люминесценции в стоксовой и антистоксовой области возбуждения. Произведен расчет падения выхода люминесценции в антистоксовой области на основе предположения о наличии фона «невозбуждающего» поглощения. В. Л. Ермолаев

14841. Экспериментальное изучение передачи энергии возбуждения между молекулами различных соединений в жидких растворах. Боуэн, Ливингстон (An experimental study of the transfer of energy of excitation between unlike molecules in liquid solutions. Bowen Edmund J., Livingston Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6300—6304 (англ.)

Исследована раздельно флуоресценция каждого компонента А и В в смеси (в р-ре) в условиях, когда спектр поглощения В перекрывает спектр флуоресценции А. Исследованы смеси 1-хлорантрацен-перилен, 1-хлорантрацен-рубрен, 9-цианоантрацен-рубрен, 9-альдегидоантрацен-рубрен в р-рителях: бензоле, хлороформе и жидком парафине. В смеси А и В интенсивность флуоресценции (I_A) компонента А уменьшается, а I_B— увеличивается. Рассмотрение процессов, определяющих величины I_A и I_B, приводит авторов к выводу о существовании безызлучательной бимолекулярной передачи энергии от А к В. Скорость этого процесса в 10^3 раз больше, чем скорость процессов, определяемых диффузией, она не связана также с образованием смешанных стабильных димеров. Е. Ануфриева

14842. Выход пар ионов при разложении под действием рентгеновских лучей бромистого водорода в атмосфере редких газов. Заблер, Хемилл, Вильямс (Ion pair yields in the X-ray decomposition of hydrogen bromide in rare gas atmospheres. Zubler Edward G., Hamill William H., Williams Russell R., Jr), J. Chem Phys., 1955, **23**, № 7, 1263—1267 (англ.)

Исследована скорость разложения HBr под действием рентгеновских лучей в чистом газе и в присутствии Ar, Kr и Xe с целью определения выхода пар ионов (M/N). Источником облучения служила рентгеновская установка (50 *кв* и 17 *ма*). Скорость образования пар ионов определялась по ионизационному току насыщения в Ar, Kr и Xe с добавками CH_4, C_2H_6 или C_3H_8 в качестве газа-тушителя. Скорость разложения HBr определялась по выделению Br_2 спектрометрически. Опыты проводились при давлениях HBr 14,2 и Ar 370—700, Kr 385—700 и Xe 175—385 *мм* рт. ст. Вычисленные M/N в этих смесях равны соответственно

4,7, 4,0, 4,7; в чистом HBr 4,6 и в смеси HBr (280—565 *мм* рт. ст.) + Xe (10—20 *мм* рт. ст.) 5,2. Обсуждается механизм разложения HBr для $M/N = 4{,}0$. Большие значения M/N авторы объясняют диссоциацией возбужденных молекул из ионизации.
Г. Лавровская

14843. **Об окислении двухвалентного железа ($2 \cdot 10^{-2} M$ растворенного в 5 н. серной кислоте при давлении кислорода 6 и 14 *атм*, под действием γ-излучения Co^{60}. Ле-Бэй, Саттон** (Sur l'oxydation de fer ferreux (2×10^{-2} M/1) en solution dans l'acide sulfurique (5N) sous pression d'oxygene (6 et 14 atm) par le rayonnement γ du cobalt 60. Le Bail H., Sutton J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 5, 430—432 (франц.)

Окисление производилось в запаянных ячейках из пирекса при комнатной т-ре, мощность дозы $1{,}32 \times \times 10^{18}$ *эв/мл час*. При давлении O_2 6 и 14 *атм* в $2 \cdot 10^{-2} M$ р-ре соли Мора в 5 н. H_2SO_4 радиационнохимический выход окисления Fe^{2+} (определенный по кол-ву образовавшегося Fe^{3+}) равен $15{,}5 \pm 0{,}6$, т. е. не отличается от выхода в 10^{-3} M р-ре соли Мора в 0,8 н. H_2SO_4. Автоокисление в этом р-ре незначительно. В присутствии Pt или C_6H_6 данные по скорости окисления невоспроизводимы как при облучении в 0,8 и 5 н. H_2SO_4 при нормальном и повышенном давлении O_2, так и без облучения, причем скорость автоокисления в этих случаях высокая. Пассивированная нержавеющая сталь мало влияет на скорость окисления Fe^{2+}. Л. Бугаенко

14844. **Влияние облучения γ-лучами на обмен между ионами трех- и шестивалентного хрома в кислом водном растворе. Лефор, Ледерер** (Influence de l'irradiation aux rayons γ sur l'échange entre les ions trivalents et hexavalents du chrome en solution acide aqueuse. Lefort Marc, Lederer Michel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 20, 2458—2461 (франц.)

В р-ре 0,5 M Cr (6+) и 0,001 M Cr(3+) (содержащим Cr^{51}) выход обмена составляет 2,5—3 *экв* на 100 *эв*. Авторы считают, что обмен осуществляется через окисление Cr(3+) по суммарному ур-нию: $Cr^{3+} + 3OH + H_2O \rightarrow HCrO_4^- + 4H^+$. Л. Бугаенко

14845. **Влияние света на дозиметрическую систему Ce (4+) — Ce (3+). Никсич, Райт** (The effect of light on cariccerous dosimetry. Nicksic S. W., Wright J. R.), Nucleonics, 1955, **13**, № 11, 104—106 (англ.)

Исследована устойчивость р-ров 0,5 н. сульфата Ce(4+) в 0,8 н. H_2SO_4. Р-р сохраняется в темноте в течение нескольких месяцев без изменения, разб. р-ры в темноте сохраняются несколько часов. На свету происходит восстановление Ce(4+). С учетом восстановления светом р-р $Ce(SO_4)_2$ в 0,8 н. H_2SO_4 можно применять для хим. дозиметрии ионизирующих излучений.
Л. Бугаенко

14846. **Радиационная химия водной системы муравьиная кислота — сульфат трехвалентного железа. Харт** (Radiation chemistry of the aqueous formic acid — ferric sulfate system. Hart Edwin J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5786—5788 (англ.)

Изучалась вызываемая γ-лучами Co^{60} в водн. р-ре р-ция между муравьиной к-той (I) и сульфатом Fe(3+) в отсутствие воздуха. Кол-во поглощенной энергии определялось методом ферросульфатной дозиметрии. Изменение pH достигалось добавлением H_2SO_4. С ростом pH от 0,38 до 2,49 при конц-иях I 0,01 M в 0,01 н. р-ре H_2SO_4 $G(CO_2)$ и $G(H_2)$ уменьшаются. С увеличением конц-ии Fe(3+) от $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ до 0,108 M при конц-иях I 0,01 M и 0,01 н. H_2SO_4 $G(Fe^{2+})$ не изменяется и равно 6,4, тогда как $G(CO_2)$ и $G(H_2)$ уменьшаются, достигая для 0,03 M Fe(3+) постоянных значений: $G(CO_2) = 3{,}4$ и $G(H_2) = 0{,}45$. Величина $[G(CO_2) - G(H_2)]$ равна 3,07 во всем интервале изменений конц-ии Fe(3+). С ростом конц-ии I от 10^{-5} до 1,0 M при конц-иях 0,01 M Fe(3+) и 0,01 н. H_2SO_4 $G(CO_2)$ растет, $G(H_2)$ остается постоянным до конц-ии I 10^{-3} M, а затем увеличивается. Полученные результаты авторы объясняют на основании ранее предложенного механизма р-ции (Hart E. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4174) с добавлением р-ции: $H_2^+ + HCOOH = H_2 + H^+ + HCOO^{\cdot}$. Л. Рыбин

14847. **Влияние концентрации растворенного вещества при облучении водных растворов ионизирующим излучением. Джонсон, Сколс, Вейсс** (Effect of solute concentration in the irradiation of aqueous solutions by ionizing radiations. Johnson G. R. A., Scholes G., Weiss J.), Nature, 1956, **177**, № 4515, 883—884 (англ.)

Исследовано влияние конц-ии (c) растворенного органич. в-ва на выход радиационно-хим. р-ций в водн. р-рах в присутствии O_2. В случае образования альдегида из C_2H_5OH и этиламина, NH_3 из α-аланина, пировиноградной к-ты из молочной, неорганич. фосфатов из α- и β-глицерофосфатов и этилфосфата кривая зависимости выхода продукта от c имеет три области: быстрый подъем при c 10^{-5}—10^{-3} M, замедленный подъем при c 10^{-3}—10^{-1} M и снова быстрый подъем при $c > 10^{-1}$ M. Выход не достигает предельного значения даже при $c > 1$ M. В случае образования H_2O_2 в р-рах C_2H_5OH (pH 1,2 и 5,5), молочной к-ты, моноэтилфосфата, α- и β-глицерофосфата выход H_2O_2 достигал предельного значения при $c \approx 10^{-3}$ M не изменялся вплоть до $c \approx 1$ M. Авторы считают, что при изучении действия ионизирующего излучения на водн. р-ры органич. соединений для правильного представления о механизме радиолиза необходимо исследовать влияние c в широких пределах. Л. Бугаенко

14848. **Сопряженные реакции при действии γ-излучения на водные растворы красителя метиленового голубого. Чернова А. И., Орехов В. Д., Проскурнин М. А.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1343—1348

Скорость обесцвечивания водн. р-ров метиленового голубого (I) в атмосфере N_2 под действием γ-лучей Co^{60} возрастает в присутствии 1 M глюкозы. В этом случае обесцвечивание I обусловлено восстановлением его атомами H, образующимися при радиолитич. распаде H_2O, так как глюкоза, взаимодействуя с радикалами OH, защищает I от окисления (РЖХим, 1956, 46477). Высокий радиационный выход восстановления I в этих условиях (5,3 молекул на 100 *эв*) объясняется, по мнению авторов, вовлечением в р-цию не только ионизированных, но и возбужденных молекул H_2O. В присутствии ионов Fe^{3+} в р-ре, обесцвечивание I происходит за счет окисления его радикалами OH, причем G окисления достигает $\sim 3{,}9$ молекулы; одновременно происходит восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+}. При введении в р-р ионов Fe^{2+} в сильнокислой среде в присутствии O_2 обесцвечивание I не происходит.
В. Кронгауз

14849. **Роль кислорода в радиосинтезе. Луазелёр, Катино** (Rôle de l'oxygène dans la radiosynthèse. Loiseleur Jean, Catinot Liliane, m-lle), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 21, 1436—1437 (франц.)

При облучении рентгеновскими лучами смеси $(NH_4)_2S$ и диметил-*n*-фенилендиамина или *n*-фенилендиамина и последующем нагревании смеси при 100° в течение 30 мин. образуется метиленовая синяя или, соответственно, фиолетовая Лаута. Выход продуктов значительно возрастает при барботировании через р-р O_2 во время облучения. Авторы различают две стадии

радиосинтеза: образование первичной радиоперекиси (РЖХим, 1955, 25839) и вторичную р-цию радиоперекиси с другими молекулами. Н. Медведева

14850. **Сравнение органических продуктов при процессе Br^{80m} (4,4 час.) → Br^{80} (18 мин.) с органическими продуктами при процессе Br^{79} (n, γ) Br^{80} в пропилбромидах.** Леви, Уиллард (Comparison of the organic products from the Br^{80m} (4,4 hr.) I.T. → Br^{80} (18 min) process in the propyl bromides with those from the Br^{79} (n, γ) Br^{80} process. Levey Gerrit, Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2351—2353 (англ.)

Показано, что активация Br_2 процессом изомерного перехода Br^{80} (4,4 час.) → Br^{80} (18 мин.) в пропилбромидах приводит к таким же выходам органич. продуктов, какие были найдены ранее (Fox M. S., Libby W. F. J. Chem. Phys., 1952, 20, 487) для (n, γ) процесса активации. В. Богданов

14851. **Разложение оксалатов плутония под действием собственного альфа-излучения.** Фомин В. В., Картушова Р. Е., Руденко Т. И., Атом. энергия, 1956, № 3, 117—121

Исследован процесс самопроизвольного разложения твердых оксалатов Pu(3+), Pu(4+) и Pu(6+) при хранении их до 17 месяцев на воздухе и в вакууме при комнатной т-ре и при —80°. Под действием собственного α-излучения оксалаты превращаются в карбонаты и смеси оксиоксалат-карбонат. Выделяются CO_2 и CO. Скорость разложения не зависит от т-ры и наличия света, но для оксалатов Pu(4+) она в начале хранения выше, чем для оксалатов Pu(3+). Спектрофотометрич. анализ показал, что ион Pu(3+) остается неизменным, Pu(6+) восстанавливается до Pu(4+), а Pu(4+) до Pu(3+). Предполагается, что восстановление идет под действием CO. Н. Попов

14852. **Рост скрытого изображения при прерывистом освещении фотографического слоя.** Захова л (Růst latentního obrazu při přerušovaném osvětlení fotografické vrstvy. Zachoval Ladislav), Pražská univ. Moskevské univ. Sb. výroci 1755—1955, Praha, 1955, 283—290 (чеш.; рез русс.)

Количественная теория роста скрытого изображения при прерывистом освещении фотослоя сформулированная ранее (Časopis pro pěstovani matematiky a fysiky, roč., 1947, **72**, 161), уточнена в связи с результатами работы П. В. Мейкляра (Ж. экспер. и теор. физ. 1951, **21**, 42). Учитывая уменьшение числа свободных электронов во время темновых пауз, автор получил общее ур-ние, связывающее число фотоэлектронов, освобождение которых сообщает проявляемость заданному числу эмульсионных кристаллов, с числом отдельных световых импульсов. Ур-ние согласуется с эксперим. данными (Картужанский А. Л., Мейкляр П. В., Ж. экспер. и теор. физ., 1951, **21**, 598). А. Картужанский

14853. **Экспериментальное исследование некоторых методов усиления скрытого изображения (латенсификации) для фотографической регистрации и фотометрирования очень малых яркостей.** Шванкль (Experimentelle Untersuchung einiger Verfahren der Verstärkung des latenten Bildes (Latensifizierung) für photographischen Nachweis und Photometrie sehr geringer Flächenhelligkeiten. Schwankl Peter), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 153 (нем.)

Исследована латенсификация 2%-ным р-ром пербората Na, 1%-ным р-ром пиросульфита Na, парами Hg и парами уксусной к-ты. Светочувствительность определялась по порогу почернения, а также для почернения 1,5 над вуалью. Для некоторых сортов фотоматериалов обнаружено увеличение светочувствительности. Ю. Мошковский

14854. **Влияние последующего нагревания фотослоя при действии окисляющегося на воздухе металла и паров перекиси водорода.** Ройх И. Л., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 954—956

Нагревание фотопластинки после действия свежезачищенной поверхности Zn или паров H_2O_2 (РЖХим, 1954, 12515, 47857) увеличивает оптич. плотность (D), получаемую после проявления. Зависимость D от времени нагревания при 100° для пластинок, подвергнутых действию Zn или H_2O_2, проходит через максимум при ~10 мин. Зависимость D от т-ры линейна в интервале 70—100°. Обнаружены линейные участки на кривых зависимости D от времени действия H_2O_2, позволяющие количественно исследовать процесс атмосферной коррозии, используя нагревание фотослоя для повышения чувствительности метода. Ю. Мошковский

14855. **Термическая обработка кристаллов бромистого серебра в желатине и в вакууме.** Грохотов В. А., Мейкляр П. В., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, 1, № 2, 89—97

Тонкие слои AgBr, полученные плавлением соли между стеклянными пластинками, прогревали при 60° в 15%-ном р-ре фотожелатины в течение 0,5—8 час. В результате возрастают спектральное поглощение в области 400—460 $m\mu$ и фотохим. чувствительность, а фотопроводимость уменьшается. На основании работы, опубликованной ранее (Мейкляр П. В., Докл. АН СССР, 1951, **77**, 391), сделан вывод, что в результате взаимодействия AgBr с желатиной образуются F-центры, являющиеся центрами светочувствительности. Этот вывод подтверждается опытами по прогреву кристаллов в вакууме: после охлаждения поглощение в области 400—460 $m\mu$ почти не изменяется (т. е. F-центры не образуются) и фотохим. чувствительность не увеличивается. Наблюдается возрастание поглощения в области 500—650 $m\mu$, обусловленное образованием металлич. Ag на поверхности AgBr, и падение фотоэффекта, которое приписано акцепторным свойствам термически выделяющегося Ag. После засветки таких кристаллов фотоэффект резко возрастает, что приписано донорным свойствам фотолитич. серебра. А. Хейнман

14856. **Изменение скрытого изображения за время, предшествующее проявлению. III. Экспериментальные доказательства, основанные на изменении плотности.** Вигон, Вега (Variaciones de la imagen latente durante el intervalo de tiempo que precede al revelado. III. Confirmaciones experimentales basadas en la variación de densidad. Vigón María Teresa, Vega María Angela de la), An. Real soc. española fís. y quím., 1956, **A52**, № 1—2, 11—26 (исп.; рез. англ.)

Полученное ранее (Часть II, РЖХим, 1956, 57603) ур-ние для изменения плотности почернения D в зависимости от промежутка времени между засветкой и проявлением τ $D_\tau - D_\infty = K \exp(-k\tau)$ (K и k — постоянные, характеризующие эмульсию, D_∞ есть D_τ при $\tau = \infty$) проверено на 3 мелкозернистых, химически несенсибилизированных и 2 крупнозернистых сенсибилизированных эмульсиях при различных т-рах хранения (0°—25°), окружающих атмосферах (воздух, N_2), условиях проявления (поверхностный, глубинный и нормальный проявители, а также проявители различной конц-ии) для разных участков характеристич. кривой. Наблюдается линейная зависимость между $\lg(D_\tau - D_\infty)$ и τ, причем параметры K и k, резко различающиеся между собой для двух групп эмульсий, закономерно изменяются с изменением каждого из перечисленных факторов. А. Картужанский

14857. **Кинетика проявления фотографического слоя, облученного ионизующими частицами.** Карту-

жанский А. Л., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 3, 183—191

Исследована кинетика проявления различных по чувствительности фотослоев (ядерных и световых), облученных частицами различной ионизирующей способности (от Po^{210}, C^{14} и P^{32}). По крутизне кривых кинетики и по длительности индукционного периода делались выводы о степени дисперсности скрытого изображения (СИ) при различном соотношении чувствительности слоя и ионизирующей способности частиц. Результаты согласуются с выводами, сделанными ранее (РЖХим, 1956, 61123). Кинетика проявления существенно изменяется при дополнительном воздействии светом на слои, облученные частицами, что позволяет непосредственно проследить достройку центров СИ, образованных действием частиц. Сопоставление кинетики проявления одного и того же слоя при действии на него засветок различной длительности и частиц различной ионизирующей способности позволяет определить относительные размеры центров СИ, созданных различными излучениями. При наиболее кратковременной засветке ($8 \cdot 10^{-6}$ сек.), когда дисперсность СИ наибольшая из возможных при действии света, размеры центров все еще не меньше, чем при действии частиц.

А. Картужанский

14858. **Спектры поглощения дибензотиакарбоцианиновых красителей в водно-желатиновых растворах. Борин А. В.,** Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 2, 111—117

Изучены спектры поглощения 3,3'-диметил-9-этил-4,5,4'5'-дибензотиакарбоцианинхлорида в водн. р-рах двух образцов желатин (I), пептона, пепсина (II), альбумина, агар-агара (III), глутаминовой к-ты глицина и аргинина (IV). Повышение т-ры и скорости перемешивания в момент окрашивания **I** увеличивает интенсивность β-полосы ($\lambda_{макс} = 535$ *mμ*) и уменьшает *J*-полосу ($\lambda_{макс} = 650$ *mμ*). С увеличением конц-ии красителя в **I** от $1 \cdot 10^{-5}$ до $12 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* молекулярные коэфф. поглощения не изменяются для β-полосы и понижаются для *J*-полосы. Относительная интенсивность основных полос поглощения зависит от образца **I**. Произведено фракционирование **I** по растворимости. Образование интенсивной *J*-полосы происходит в труднорастворимой фракции **I**. Показано, что это не связано с различным содержанием солей во фракциях. Все исследованные белковые в-ва и аминокислоты дают интенсивную β-полосу, тогда как *J*-полоса наблюдается только в водн. р-рах **II**, **III** и **IV**. По мнению автора, β-полоса образуется в результате взаимодействия ионизированных карбоксильных групп с катионами красителя, а *J*-полоса появляется при агрегации красителя, вызванной электростатич. взаимодействием с гидроксилом, причем среда содержит в-ва, защищающие краситель от выпадения в осадок.

Ю. Мошковский

См. **также:** Фотохимия 14943

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

14859. **Изучение диффузии комплексных электролитов в водных растворах. Карасситп, Витторп** (Studi di diffusione di elettroliti complessi in soluzione acquosa. Carassiti Vittorio, Vittori M. Giovanna), Ann. chimica, 1955, 45, № 6-7-8, 644—652 (итал.)

Определены коэфф. диффузии (D) KCl и *цис-* и *транс-*динитротетрамминкобальтихлоридов в диффузионной ячейке Клессона оптич. методом Свенсона, основанным на определении градиентов показателя преломления. Величины D KCl измерены при 20, 25 и 30° и находятся в хорошем согласии с данными Харнеда и Нэттола (Harned H. S., Nuttall R. L., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 737). Коэфф. диффузии комплексных солей измерены при 1° и в интервале конц-ий 0,0050—0,0000 *M*. Результаты измерений представлены в таблицах и графически в координатах $D - \sqrt{c}$ (*c* — конц-ия). Экстраполяцией к $c = 0$ получены значения *D* равные соответственно для *цис-* и *транс-*соединений 0,79 и $0{,}81 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Эти данные значительно расходятся с результатами, полученными по ур-нию Нернста ($0{,}667 \cdot 10^{-5}$ и $0{,}695 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*).

В. Михайлов

14860. **Постоянная диффузии и коэффициент диффузии. Клейбер, Реберг** (Diffusion constant and diffusion coefficient. Kleiber Max, Rehberg P. Brandt), Science, 1955, **122**, № 3168, 516—517 (англ.)

Авторы критикуют представления Вердейна (РЖХим, 1956, 77669) и предлагают различать коэфф. диффузии Фика от постоянной диффузии Крога, понимая под последней кол-во газа, диффундирующее через 1 *см²* толщиной 1 μ в мин. при градиенте парц. давления в 1 *атм*.

П. Цейтлин

14861. **Эффект Вина в аммиачных растворах натрия. Лепутр, Сегар, Паттерсон** (L'effet Wien dans les solutions sodium-ammoniac. Lepoutre Gérard, Segard Norbert, Patterson Andrew), Ann. Soc. scient. Bruxelles. Sér., 1, 1955, **69**, № 1, 5—10 (франц.)

Исследовался эффект Вина в р-ре натрия в жидком аммиаке при $-78 \pm 0{,}1°$; этот эффект может быть использован для изучения взаимодействия электронов с р-рителем. Измерения проводились ранее описанным методом (Gledhill J. A., Patterson A., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 999) в камере проводимости объемом 4,5 *см³*, с точечными платиновыми электродами и магнитной мешалкой. Для получения абс. эффекта Вина указанный р-р сравнивался с сопротивлением, имеющим ничтожную емкость, индуктивность, температурный коэфф., и изменениями, возникающими с ростом напряжения (*V*). Полученные кривые зависимости электропроводности от *V* подобны кривым для водн. р-ров, однако в данном случае эффект значительно больше.

Е. Зорина

14862. **Эффект Керра в разбавленных растворах. Баккингем** (The Kerr effect in dilute solutions. Buckingham A. D.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 5, 611—614 (англ.)

Предложена строгая теория эффекта Керра для разб. р-ра в случае отсутствия взаимодействия между молекулами растворенного в-ва (I). Если молекулы р-рителя (II) обладают сферич. симметрией, т. е. взаимодействие между **I** и **II** не зависит от ориентации **II**, молекулярная постоянная Керра (*K*) для неполярного **I** совпадает с *K* для газообразного состояния. В случае сильнополярного анизотропного **I** *K* можно выразить через анизотропию поляризуемости и кажущийся дипольный момент р-ра. На основании данных Ле-Февра и Ле-Февра (РЖХим, 1955, 48312) вычислены параметры анизотропии для CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J и CH_3CN.

А. Попов

14863. **Метод концентрационных оптических функций как физико-химический метод анализа при обратимых химических реакциях. Шишловский А. А.,** Изв. АН СССР, Сер. физ., 1954, **18**, № 6, 677—678

Отмечено, что метод концентрационных оптич. функций применим в тех случаях, когда используемые для анализа оптич. свойства изменяются только количе-

ственно, сохраняясь качественно неизменными. См. РЖХим, 1956, 35456. М. Сурова

14864. **Кислотно-основное равновесие в ледяной уксусной кислоте. I. Спектрофотометрическое определение силы кислот и оснований и некоторых констант диссоциации. II. Спектрофотометрическое определение констант ионизации и диссоциации *п,п'*-диметиламиноазобензола и пиридина. Аномальное влияние воды на индикаторные основания. Брукенстейн, Кольтгофф** (Acid-base equilibria in glacial acetic acid. I. Spectrophotometric determination of acid and base strengths and of some dissociation constants. II. Spectrophotometric determination of the ionization and dissociation constants of *p,p'*-dimethylaminoazobenzene and pyridine. The abnormal effect of water on indicator bases. Bruckenstein S., Kolthoff I. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 1—15 (англ.)

I. Для характеристики свойств растворенных в лед. уксусной к-те (**I**) к-т [HX] введены константа ионизации (образования ионных пар) $K_1 = [H^+X^-] / [HX]$, константа диссоциации $K_2 = [H^+] [X^-] / [H^+X^-]$ и полная константа диссоциации $K = K_1 K_2 / (1 + K_1)$; аналогичные константы предложены и для оснований. Условно принято считать сильными к-ты и основания с $K_1 \geqslant 1$, при этом определяемая сила к-ты зависит от природы примененного индикатора. На основании спектрофотометрич. измерений при 25° с применением *п*-нафтолбензеина (**II**) в качестве индикатора установлено, что HCl и *п*-толуолсульфокислота (**III**) слабые, а $HClO_4$ и HBr сильные к-ты. Найдены следующие значения констант: для **II** $K_1 \leqslant 0{,}0042$; для $HClO_4$ $K_1 = 1{,}0$; для соли **II** HCl $K_1 = 1{,}3 \cdot 10^2$; для **II**—**III** $K_1 = 3{,}7 \cdot 10^2$; для соли мочевина (**IV**)-$HClO_4$ $K_1 = 1{,}6 \cdot 10^5$; для **IV**-HCl $K_1 = 4{,}9 \cdot 10^2$; для **IV**-**III** $K_1 = 1{,}2 \cdot 10^3$; для **II**-$HClO_4$ $K_1 = 2 \cdot 10^5$; для $CH_3CHOHCH_3$-$HClO_4$ $K_1 = 17$; для C_2H_5OH-$HClO_4$ $K_1 = 15$; для CH_3OH-$HClO_4$ $K_1 = 8{,}8$; для HCl $K = 2{,}8 \cdot 10^{-9}$; для **III** $K = 7{,}3 \cdot 10^{-9}$; для **II**-HCl $K_2 = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$, для **II**-**III** $K_2 = 4{,}0 \cdot 10^{-6}$. При сопоставлении с $HClO_4$ сила оснований падает в ряду $H_2O > CH_3CHOHCH_3 > C_2H_5OH > CH_3OH$. Теплота р-ции $II + HX \rightleftarrows II^+HX^-$ равна — 7 *ккал/моль*, где X — Cl или тозил.

II. Спектрофотометрически при 25° определены следующие константы для *п*, *п'*-диметиламиноазобензола (**V**) и пиридина (**VI**) в **I**: для **V** $K_1 = 0{,}100$; $K_2 = 5{,}0 \cdot 10^{-6}$, $K = 4{,}6 \cdot 10^{-7}$; для H_2O $K = 8{,}4 \cdot 10^{-11}$; для **VI** $K_1 = 5{,}37$, $K_2 = 9{,}4 \cdot 10^{-7}$, $K = 7{,}9 \cdot 10^{-7}$. Введение воды в р-р **V** смещает окраску в кислотную область; это аномальное влияние воды авторы объясняют образованием ионных квадруполей и триплетов, причем квадруполь способен диссоциировать на ионный триплет и простой ион. N, N-диэтиланилин (**VII**) и **VI** аналогично относятся к воде. Константы образования квадруполей из $V = H^+CH_3COO^-$ и H_2O, а также **VI** из **V** и H_2O соответственно равны $2{,}0 \pm 0{,}1$ и 1,1. И. Рысс

14865. **Сила кислотности некоторых неорганических кислот в уксусной кислоте. Функция кислотности $(H_0)_I$. Рочек** (Acidity některých minerálních kyselin v kyselině octové. Funkce kyselosti $(H_0)_I$. Roček Jan), Chem. listy, 1956, **50**, № 5, 726—737 (чеш.)

Изучена кислотность р-ров неорганич. к-т в CH_3COOH (**I**) при помощи функции кислотности Гаметта, отнесенной к определенному основному индикатору $(H_0)_I$. Спектрофотометрич. методом определена кислотность H_2SO_4, $HClO_4$ и H_3PO_4 в **I** при различной конц-ии неорганич. к-т. В качестве индикатора применялись 4-нитранилин, 2-нитранилин и 4-хлор-2-нитранилин. $(H_0)_I$ найдена не только для 100%-ной **I**, но и при содержании воды от 1 до 1,5% **I**. Отмечено, что полученные результаты несколько отличаются от ранее опубликованного значения H_0 для H_3PO_4 в **I** (РЖХим, 1956, 22075). V. Knesslová

14866. **Кислотно-основное равновесие порфиринов. Подтверждение неодновременной диссоциации двух протонов. Скотт** (The acid — base equilibria of porphyrins. Nonsimultaneous dissociation of two protons upheld. Scott John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 325—326 (англ.)

Дискуссия по вопросу о характере диссоциации порфириновых соединений. Утверждается, что в работе Уолтера (РЖХим, 1955, 271) неправильно истолкованы эксперим. данные, полученные методом Жоба (метод непрерывных изменений), что привело к выводам, находящимся в противоречии с данными Нейбергера и Скотта (Neuberger A., Scott J. J., Proc. Roy. Soc. (London), 1952, **A213**, 307). По мнению Скотта, все исследованные порфирины диссоциируют при последовательном отщеплении протонов, что также вытекает из правильно истолкованных данных Уолтера. В. Михайлов

14867. **Исследование кислотно-основных свойств желатины. Сальвиньен, Комбе** (Analyse du comportement acido-basique de la gélatine. Salvinien Jean, Combet Serge), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 114—116 (франц.)

Потенциометрическим титрованием со стеклянным электродом определена величина pH при 25°. Полученные результаты авторы объясняют ступенчатой диссоциацией различных ионогенных групп белка. Принимается, что до pH 5 диссоциируют только карбоксильная группа. Предлагаемая авторами теория диссоциации поликислот, выведенная для молекул со сферич. симметрией, вполне применима к желатине — линейному белку. М. Сурова

14868. **Колориметрическое исследование взаимодействия фенолфталеина со щелочью в спиртовых растворах. Карпухин П. П.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, 8, 49—53

Показано, что с ростом молярного отношения фенолфталеина (**I**) к NaOH от 0 до 0,5 интенсивность окраски растет линейно; в интервале 0,5—1,0 остается неизменной, а при дальнейшем прибавлении **I** окраска ослабевает вплоть до полного исчезновения при **I** : NaOH $\geqslant$ $\geqslant$23. Характер зависимости интенсивности окраски от соотношения **I** : NaOH автор объясняет существованием в р-ре мононатриевой соли **I**. Двунатриевое соединение **I** окрашивает р-р в два раза интенсивнее, чем однонатриевое благодаря перемещению Na попеременно от кислорода одного ядра к кислороду другого ядра **I**. Титрованием щелочи р-рами фенолов изучена сравнительная кислотность ряда фенолов и основность нескольких оснований. По силе основности при титровании фенолом, α- и β-нафтолами щелочи располагаются в ряд $Ba(OH)_2 > Ca(OH)_2 > KOH > LiOH > NaOH$. По силе кислотности фенолы располагаются в ряд: *о*-нитрофенол > β-нафтол > α-нафтол > >фенол >1,3-диоксибензол> 1 при титровании до обесцвечивания р-ра. И. Слоним

14869. **Метод определения термодинамических констант диссоциации по спектрам поглощения в случае орто- и парафенилендиаминов. Анно, Садо** (A method for determination of thermodynamic dissociation constants from absorption spectra with applications to ortho- and para-Phenylenediamines. Anno Tosinobu, Sado Akira), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 5, 620—625 (англ.)

Как показано ранее (Thamer B. J., Voigt A. F., J. Phys. Chem., 1952, 56, 225), оптич. плотность D р-ра двухкислотного основания B при активности гид-

роксильных ионов a_{OH} и общей конц-ии основания c определяется ур-нием $D = Lc\,[\varepsilon_1 + (k_1 / a_{OH})\,\varepsilon_2 + (k_1 k_2 / a^2_{OH})\,\varepsilon_3] / [1 + (k_1 / a_{OH}) + (k_1 k_2 / a_{OH})]$ (1), где ε_1, ε_2, ε_3 — молярные коэфф. экстинкции B, BH^+ и BH_2^{2+}, L — длина ячейки, $k_1 = a_{OH}\,[BH^+] / [B]$; $k_2 = a_{OH}\,[BH_2^{2+}] / [BH^+]$ — кажущиеся константы основной диссоциации. Авторы предложили рассчитывать k из ур-ния (1) без применения метода последовательных приближений, а термодинамич. константы K_1 и K_2 — по ур-нию Дебая — Гюккеля. При $k_1 / k_2 \gg 1$ принимают $a_{OH} \approx (k_1 k_2)^{1/2}$, при $k_1 / k_2 \approx 1$ берут все 3 значения при $pOH \approx k_1$, в интервале 0,3—0,5 pH. В этом методе используется небольшое число р-ров и не требуется резко выраженных максимумов или минимумов на кривых поглощения. Для *o*-(I) и *n*-фенилендиамина (II) на основании спектров поглощения **I** и **II** в р-рах 6 н. и 1 н. HCl, 0.2 н. Na_2CO_3 и фосфатно-цитратном буфере (pH 2,10 и 4,60) рассчитаны величины K. Получены значения для **I** $K_1 = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$; $K_2 = (1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-14}$ при 14°; для **II** $K_1 = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$; $K_2 = (5,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ при 14,5°. Найденные значения хорошо согласуются с имеющимися в литературе; для **I** K_2 измерена впервые. Метод применим также к р-рам многоосновных к-т и полиэлектролитов.

И. Слоним

14870. **Термодинамика ионизации 2,2′-бипиридила и его аналогов в воде и 50%-ном водном диоксане. Харкинс, Фрейсер** (Thermodynamics of ionization of 2,2′-bipyridine and analogs in water and in 50% aqueous dioxane. Harkins Thomas R., Freiser Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1374—1376 (англ.)

Из потенциометрич. измерений pH стеклянным электродом рассчитаны константы кислотной диссоциации ряда замещ. пиридиновых соединений в воде и в 50%-ной смеси диоксан-вода (A) при 0,8, 15, 25 и 40° и ионной силе 0,005. pK при 25° 2-(2-пиридил)-бензимидазола (**I**), 2-(2-пиридил)-имидазолина (**II**), 2-(2-пиридил)-бензоксазола и 2,2′-бипиридила (**III**) в A соответственно равен 3,44, 8,54, <2 и 3,33. Отмечен однокислотный характер указанных соединений. Вычислены изменения основных термодинамич. функций при ионизации в воде и в A ΔF (*ккал*), ΔH (*ккал*) и ΔS (эт. ед.) для **I** в A: 4,69; 3,8; 3; для **II** в A и H_2O: 11,65; 10,1; 5 и 12,26; 9,2; 10; для **III** в A и H_2O: 4,54; 2,7; 6 и 5,91, 2,8, 10. При переходе от воды к 50%-ному диоксану наибольшие изменения наблюдаются для энтропийного члена, что объясняется эффектом «замораживания» воды (Frank H. S., Evans M. W., J. Chem. Phys., 1945, **13**, 507).

В. Васильев

14871. **Ассоциация ионов в смесях диоксан-вода при 25°. Мартел, Краус** (The association of ions in dioxane-water mixtures at 25°. Martel Robert W., Kraus Charles A.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1955, **41**, № 1, 9—20 (англ.)

Измерена эквивалентная электропроводность (λ) р-ров тетраизоамиламмонийнитрата (**I**), бромата натрия (**II**), тетрабутиламмоний-йодида (**III**) и -бромида (**IV**) в водно-диоксановых смесях, содержащих 0—55% диоксана. На основании полученных данных и ранее выведенного ур-ния (РЖХим, 1955, 36950) показано, что λ зависит от диэлектрич. постоянной (D) и вязкости (η) р-рителя и от заряда ионов. Для **I** при малых конц-иях соли наблюдается линейная зависимость λ от C, а при $C = 1 \cdot 10^{-3}$ M линейность отсутствует, что вызвано ионной ассоциацией. В случае **III** ассоциация наблюдается при D 36—40, для **II** — в интервале 49—53. Рассчитаны константы диссоциации (K) для **I**, **II** и **III**. Отмечено, что с увеличением D K быстро растет. Показано, что для **I**, **II**, **III** и **IV** зависимость λ от η различна, что, по мнению авторов, связано со специфичным взаимодействием ионов с молекулами р-рителя, обусловленным подвижностью ионов.

И. Липилина

14872. **Изучение гидратации ионов. Рёйвен** (Enige verdere ervaringen op het gebied van de ionenhydratatie. Ruyven B. H. van), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 24, 457—462 (голл.)

Рассмотрена гидратация ионов в водн. р-рах 2—1-электролитов при 100 и 18°. Исследовано понижение упругости пара при различных весовых конц-иях смеси $NaNO_3$-вода в интервале 70—95° и для расчета использован ранее предложенный метод (РЖХим, 1956, 22074). Отмечено, что многие молекулы H_2O объединяются уже при 70°, образуя так называемую «вторичную оболочку».

С. Шушурин

14873. **Результаты исследования гидратации образующихся ионов для системы NaCl — вода. Рёйвен** (Ervaringen bij het onderzoek van het stelsel NaCl-water in verband met de hydratatie der gevormde ionen. Ruyven B. H. van), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 48, 852—856 (голл.)

В развитие работы Рёйвена (см. пред. реф.) рассмотрена система NaCl — вода. Установлено, что в данной системе не наблюдается внешней гидратной оболочки. В случае равновесия между гидратированными и «голыми» ионами экспериментально определенная при 100° константа равновесия равна 1,78 и неизменна для других исследованных т-р. Найдено, что кол-во гидратированных ионов при 0° равно 12, а не 11, как принималось ранее. Применение различных криоскопич. методов для определения степени гидратации приводит к несогласующимся результатам. Отмечено, что учет не только гидратации ионов, но и ионных пар приводит к тем же результатам.

С. Шушурин

14874. **Об определении степени гидратации ионов в концентрированных растворах электролитов. Рёйвен** (Over het bepalen van hydratatiegetallen van ionen in geconcentreerde elektrolytoplossingen in verband met het optreden van meer gecompliceerde toestanden. Ruyven B. H. van), Chem. weekblad, 1956, **52**, № 29, 563—568 (голл.)

В развитие работ (см. пред. реф.) исследована система NaCl — вода. Показано, что для смеси NaCl—вода при различных конц-иях смеси и постоянной т-ре устанавливается равновесие между гидратированными и «голыми» ионами. Для многих электролитов это не наблюдается, что связано с образованием вторичной оболочки и возникновением триплетов гидратированных пар. Последнее затрудняет определение степени гидратации. Отмечено, что при 100° степень гидратации для 1—1- и 2—1-электролитов определяется легко.

С. Шушурин

14875. **Изучение гидролиза ионов металлов. VIII. Методы определения механизма реакций гидролиза с образованием многоядерных продуктов. Хиэтанен, Силлен. IX. Гидролиз иона тория, Th^{4+}. Хиэтанен. X. Гидролиз уранил-иона UO_2^{2+}. Арланд, Хиэтанен, Силлен. XI. Ион алюминия Al^{3+}. Броссет, Бидерман, Силлен. XII. Гидролиз иона ванадия (4+). Россотти, Россотти** (Studies on the hydrolysis of metal ions. VIII. Methods for deducing the mechanism of polynuclear hydrolysis reactions. Hietanen Sirkka, Sillen Lars Gunnar. IX. The hydrolysis of the thorium ion. Th^{4+}. Hietanen Sirkka. X. The hydrolysis of the uranyl ion, UO_2^{2+}. Ahrland Sten, Hietanen Sirkka, Sillen Lars Gunnar. XI. The aluminium ion, Al^{3+}. Brosset Cyrill, Bieder-

mann George, Sillen Lars Gunnar. XII. The hydrolysis of the vanadium (IV) ion. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S.), Acta chem. scand., 1954, 8, № 9, 1607—1625; 1626—1642; № 10, 1907—1916; 1917—1926; 1955, 9, № 7, 1177—1192 (англ.)

VIII. Экспериментальные данные, характеризующие гидролиз ионов металла, представлены в форме диаграмм $Z(\lg h)_M$ и $\eta(\lg h)_M$, где Z — среднее число ионов H^+, отщепляющихся от молекул H_2O, приходящееся на 1 атом Me, M — полная конц-ия Me, $m = Me^{Z+}$, $h = H^+$, $\eta = \lg M/m$. Образование многоядерного продукта гидролиза формально трактуется как образование комплекса между гидратированным ионом Me^{Z+} и воображаемым реагирующим в-вом. Применены общие методы, предложенные в работах Силлена (РЖХим, 1955, 13801), для исследования комплексообразования. Из ионов только Hg^{2+} и Tl^{3+} образуют в основном одноядерные продукты гидролиза. Ионы Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+} и UO_2^{2+} дают многоядерные комплексы общей ф-лы $Me((OH)_tMe)_n$, где t — постоянная и равна 2 или 3, а n — переменная величина. Подробно рассмотрен гидролиз Fe^{3+} и Bi^{3+}. При гидролизе Fe^{3+} получен только один многоядерный комплекс $Fe_2(OH)_2^{4+}$; Bi^{3+} образует ряд комплексов ф-лы $Bi(OBi)_n^{3+n}$ с $n = 1, 2, 3, 4...$ Рассчитаны константы равновесия для различных ступеней гидролиза указанных ионов.

IX. Электрометрич. титрованием с хингидронным или водородным электродом изучен при 25° гидролиз иона Th^{4+} в водн. р-рах, содержащих ClO_4^-. Полученные данные согласуются с результатами работы Крауса (РЖХим, 1955, 2855). Состав образующихся продуктов гидролиза отвечает общей ф-ле $Th[(OH)_3Th]_n^{4+n}$. Анализ зависимости $y(x)$, где $y = {}^1/_3 Z$, $x = \lg M - 3\lg h$, указывает, что в результате гидролиза образуются комплексы с различными n, причем ни одно из значений n не является преобладающим. Высший предел n не установлен и, по мнению автора, может быть $\leqslant 6$. С эксперим. данными хорошо согласуется предположение, что для последовательных ступеней гидролиза ($n = 0, 1, 2, 3...$) $Th[(OH)_3Th]_n^{4+n} + Th^{4+} + 3H_2O \rightleftarrows Th[(OH)_3Th]_{n+1}^{5+n} + 3H^+$ константы равновесия являются одинаковыми: $k = 10^{-7.50}$. Образующиеся комплексы, вероятно, имеют цепочечное строение общей ф-лы $Th(OOHTh)_n^{4+n}$. С. Дракин

X. Для определения хим. состава продуктов гидролиза UO_2^{2+} применен вышеописанный метод. На основании полученных данных авторы считают, что комплексы, образуются, общей ф-лы $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$, где n — целое число, равное 1-3. Рентгенографич. исследования показали, что рассматриваемые урановые комплексы имеют слоистую структуру с двойной связью OH и с координацией UO_2—6OH или OH — $3UO_2$. Определены константы равновесия для начальной р-ции $2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftarrows (UO_2)_2O^{2+} + 2H^+$ $k = 10^{-6,05\pm0,1}$; для последующих р-ций $UO_2(OUO_2)_n^{2+} + H_2O + UO_2 \rightleftarrows UO_2(OUO_2)_{n+1}^{2+} + 2H^+$ $k = 10^{-6,35\pm0,1}$. Отмечено, что расчетные данные хорошо согласуются с опытом.

XI. Рассмотрен хим. состав комплексов, образуемых в кислой и шел. средах, при гидролизе Al^{3+} в р-рах $NaClO_4$ при 40°. На основании кристаллографич. данных и опытов по старению авторы считают, что в кислой среде основным продуктом гидролиза Al^{3+} является комплекс с кольцевой структурой $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ согласно р-ции $6Al^{3+} + 15H_2O \rightleftarrows Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$, при этом константа равновесия $10^{-(47\pm1)}C^{10}$. В щел. среде, по-видимому, образуется простой комплекс $Al(OH)_4^-$ согласно р-ции $Al(OH)_3$ (тв.) $+ H_2O \rightleftarrows Al(OH)_4^- + H^+$, константа равновесия $10^{-12,5\pm0,2}$. Константа равновесия р-ции $Al(OH)_3$ (тв.) $+ OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$ равна $10^{1,0\pm0,2}$. Отмечено, что образованный вначале процесса старения $Al(OH)_3$ переходит в более стабильную форму, константа равновесия этого процесса $10^{0,5\pm0,2}$. Б. Захаров

XII. Спектрофотометрическим методом при длине волны 500—1000 *mμ* и потенциометрически с помощью стеклянного электрода исследован гидролиз V^{4+} в 3 *M* р-ре перхлората, при общей конц-ии V 0,05—0,005 *M* и конц-ии H^+, равной 0,002—3 *M*. Показано, что V^{4+} существует в виде иона ванадила VO^{2+} или $V(OH)_2^{2+}$; в р-ре образуются только 2 комплекса $VO \cdot OH^+$ и $(VO)_2(OH)_2$; более высокие полимеры в р-ре не обнаружены. Константы равновесия р-ций $VO^{2+} + H_2O \rightleftarrows VO \cdot OH^+ + H^+$ и $2VO^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows (VO)_2(OH_2)^{2+} + 2H^+$ равны соответственно: $K_1 = 10^{-6,0\pm0,1}$ и $K_2 = 10^{-6,88\pm0,04}$. Сообщение VII, РЖХим, 1954, 49534. Ф. Маршак

14876. Изучение гидролиза ионов металлов. Часть 13. Гидролиз иона двухвалентной меди Cu^{2+}. Берецкая-Бидерман. Часть 14. Гидролиз иона индия In^{3+}. Бидерман ((Studies on the hydrolysis of metal ions. Part 13. The hydrolysis of the copper (II)ion, Cu^{2+}. Berecki-Biedermann Clara. Part 14. The hydrolysis of the indium (III) ion, In^{3+}. Biedermann George), Arkiv kemi, 1956, 9, № 2, 175—189, № 3, 277—293 (англ.)

XIII. Измерены э.д.с. элементов: стеклянный электрод | $HClO_4$, $NaClO_4$, $Cu(ClO_4)_2$ | $NaClO_4$ | NaCl : $NaClO_4$ | | AgCl, Ag. Результаты указывают на существование равновесия $2Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Cu((OH)_2Cu)^{2+} + 2H^+$, логарифм константы равновесия равен $-10{,}6 \pm 0{,}1$. Анализ работы по изучению р-ров $Cu(NO_3)_2$ (Pedersen K. J., Kgl. danske videnskap. selskab. Mat.-fys. medd., 1943, 20, № 7) приводит к результатам, согласующимся с данными настоящей работы. Описан метод точного определения конц-ии ионов H^+ в р-рах, содержащих гидролизующиеся ионы металлов. При прибавлении к р-ру $Cu(ClO_4)_2$ (конц-ия ClO_4^- 3 *M*) р-ра NaOH образуется кристаллич. осадок состава $Cu(OH)_{1,60}(ClO_4)_{0,40}$.

XIV. Изучено равновесие гидролиза иона In^{3+} при 25° измерением э. д. с. элементов In — Hg (2%) | S | SE, стеклянный электрод | S | SE, SE | S, Q, QH_2 | Pt, где SE — полуэлемент, S — р-р с конц-ией In(3+) *BмM*, H^+ *HмM*, Na^+ $(3000 - 3B - H)$ *мM* и ClO_4^- 3*M*, Q — хингидрон, *H* — аналитич. конц-ия ионов водорода. *B* изменяется в интервале 0,5085—100 *ммоль/литр*. Полученные данные указывают на существование равновесий: $In^{3+} + H_2O \rightleftarrows InOH^{2+} + H^+$, $pK_1 = 4{,}42 \pm 0{,}05$; $InOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows In(OH)_2^+ + H^+$, $pK_2 = 3{,}9 \pm 0{,}2$. Показано, что в области наибольшей конц-ии In^{3+} преобладают многоядерные комплексы. С. Дракин

14877. Определение критической концентрации некоторых алкилпиридинийодидов в воде и ксилоле по измерениям растворимости. Аддисон, Фермидж (Critical concentrations of some alkylpyridinium iodides in water and in xylene evaluated from solubility measurements. Addison C. C., Furmidge C. G. L.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3229—3230 (англ.)

Измерена растворимость *S* ряда алкилпиридинийоди-

дов $(RC_5H_5N)^+J^-$ в воде и в ксилоле. На кривых зависимости S от $1/T$ для водн. р-ров наблюдаются резкие изломы, соответствующие крит. конц-ии мицелообразования $c_{кр}$. Для $(RC_5H_5N)^+J^-$ при $R - C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$ и $C_{18}H_{37}$ $c_{кр}$ соответственно равна 0,0041(18°) 0,00079(28°), 0,00031(35°) и 0,00013(45,5°) и удовлетворительно совпадает с величиной $c_{кр}$, определенной измерением поверхностного натяжения водн. р-ров. Прибавление NaJ снижает S и $c_{кр}$. Для р-ров в ксилоле перегибы на кривых S, $1/T$ выражены слабее, чем в водн. р-рах, абс. значения S — меньше и $c_{кр}$ мало зависит от длины углеводородной цепи.

И. Слоним

14878. **Изучение щелочных растворов окиси цинка.** **Дерс, Постмус, Ванденбош** (A study of alkaline solutions of zinc oxide. Dirkse Thedford P., Postmus Clarence, Jr, Vandenbosch Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6022—6024 (англ.)

Отмечено, что растворение цинка в разб. р-рах KOH и NaOH сопровождается образованием ZnO или $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ и $Zn(OH)_4^{2-}$ согласно ур-ниям: $ZnO + OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_3^-$ (K_1) и $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ (K_2). Рассчитанные величины K_1, K_2 для KOH соответственно равны $6 \cdot 10^{-4}$ и $(100 \pm 2) 10^{-4}$. На основании полученных значений K_1 и K_2 определено распределение $Zn(OH)_3^-$ и $Zn(OH)_4^{2-}$ в щел. р-рах. Согласно кривым растворимости ZnO установлено, что при активности или молярности OH^-, равной 0, величина растворимости ZnO в NaOH равна $3 \cdot 10^{-4} M$. Свободная энергия образования комплексных ионов $Zn(OH)_3$ и $Zn(OH)_4^{2-}$ и рассчитанная из данных по растворимости равна соответственно — 165,9 и — 205,2 *ккал/моль*, что хорошо согласуется с величинами, полученными другими авторами из констант диссоциации.

М. Сурова

14879. **Растворимость веществ в смешанных средах.** **Баркан А. С.**, Уч. зап. Белорус. ун-та, 1955, вып. 24, 102—113

Изучено влияние бензола (I) на растворимость в-в в водн. р-рах CH_3OH, C_2H_5OH и ацетона, а также влияние растворенных твердых в-в на растворимость I. Использованы KCl, $BaCl_2$ и K_2SO_4, глюкоза (II) для водно-метаноловых смесей (A), фенацетин (III) для водно-этаноловых смесей (B) и антраниловая к-та (IV) для водно-ацетоновых смесей (C). Растворимость I уменьшается в A, насыщ. солями, и в C, насыщ. солями и IV; в B, насыщ. солями и III, и в A, насыщ. II, растворимость I увеличивается. Прибавление I к смешанному р-рителю вызывает увеличение растворимости KCl во всех трех смешанных р-рителях и увеличение растворимости $BaCl_2$ и K_2SO_4 в смеси B и C. Растворимость II в смеси A и III в смеси B также возрастает при насыщении смешанного р-рителя I. Растворимость $BaCl_2$ и K_2SO_4 в смеси A и IV в смеси C в результате насыщения р-рителей I снижается. Результаты показывают, что влияние дополнительного компонента на растворимость одних и тех же в-в в различных смешанных р-рителях, даже близких по своей природе, является сложным и часто противоположным по знаку. Последнее, по мнению автора, объясняется взаимодействием двух конкурирующих факторов: 1) десольватирующим действием дополнительного компонента и 2) преимущественной дезассоциацией ассоциированных молекул одного из компонентов смешанного р-рителя.

В. Урбах

14880. **Электрометрическое титрование жирных кислот в водной среде. Изучение системы пальмитиновая кислота — пальмитат калия.** **Вильмотт** (Sur la titration électrométrique des acides gras en milieu aqueux. Etude faite sur la système acide palmitique-palmitate de potassium. Wilmotte Emile), Ingr chimiste, 1956, **38**, № 204, 41—75 (франц.)

Изучено кондуктометрич. и потенциометрич. титрование пальмитата K, содержащего 25%-ный избыток KOH. При потенциометрич. титровании применялся стеклянный электрод или специально приготовленный водородный электрод. Кривые титрования пальмитата K соляной к-той отличаются от теоретич. кривых для соли слабой к-ты: $pH = pK' + \lg C_s$, где C_s — конц-ия соли. Величина pH, соответствующая плато на кривых, уменьшается с разведением р-ра. На кривых титрования пальмитата K наблюдаются две площадки, т. е., по-видимому, пальмитиновая к-та является смесью двух растворимых к-т с pK 7 и 11. По мнению автора, это соответствует образованию нерастворимой кислой соли (1) и разложению кислой соли с выделением свободной к-ты (2). При конц-ии пальмитата 0,02—0,03 н. (1) сопровождается выпадением кристаллич. волокнистого осадка, а (2) — вспениванием и образованием объемистого осадка. Сочетание кондуктометрич. и потенциометрич. титрований позволяет определить кол-во жирной к-ты или суммарное кол-во жирных к-т в водн. р-ре; при этом влияние ассоциации и коллоидных явлений затрудняет раздельное определение к-т в смеси. Уд. электропроводность золя пальмитиновой к-ты равна $1,36 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} см^{-1}$, при электропроводности применявшейся воды $0,98 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} см^{-1}$. Описанным ранее методом (Lucille J., McBain, J. Amer. Oil Chemist's Soc., 1948, 40) рассчитана для пальмитиновой к-ты при 25° величина pK = 5,70. И. Слоним

14881. **Изучение разделения ионов замораживанием разбавленных растворов.** **Лодж, Бейкер, Пьеррард** (Observations on ion separation in dilute solutions by freezing. Lodge James P., Baker Miriam L., Pierrard John M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 716—719 (англ.)

Электризация при замораживании разб. водн. р-ров NaCl вызвана разной способностью ионов выделяться из льда. При этом сегрегация ионов возрастает с увеличением скорости замораживания (v). Наблюдаемый межфазовый потенциал (E) обусловлен конкуренцией процессов сегрегации ионов, внутренней утечки зарядов и неупорядоченным ростом кристаллов льда при больших скоростях замораживания. Найдено, что зависимость E от конц-ии имеет максимум; зависимость E от v при данной конц-ии проходит через максимум, что объясняется большой утечкой при малых v и беспорядочной ориентацией кристаллов при больших v. Отмечено, что анализ фаз усложняется «автоэлектролизом» хлорида в фазе льда, в результате которого часть Cl^- переходит в форму, не титруемую ионами Ag^+.

И. Рысс

См. также: Растворимость 14638, 14677, 14682, 14702, 14703, 14707, 14708, 14719, 15034, 15035. Структура и св-ва р-ров 14404, 14417, 14451, 14760, 14761, 14766, 14858, 14883, 15053. Твердые р-ры 14513, 14642, 14683, 14705. Расплавы 14687, 14688, 14704. Др. вопр. 14436, 14572, 14847.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

14882. **Некоторые физико-химические свойства жидкого аммиака. I. Удельная электропроводность аммиака. II. Ионное произведение аммиака.** **Кейерон, Шарре** (Quelques propriétés physico-chimiques de l'ammoniac liquide. I. Conductibilité spécifique de l'ammoniac. II. Produit ionique de l'ammoniac.

Cueilleron Jean, Charret Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 798—800; 800—802 (франц.)

I. Измерена уд. электропроводность ϰ жидкого NH_3 при т-рах от —70° до —35° с применением переменного тока. ϰ измерялась после 5, 6 и 7 перегонок NH_3. После 5-й перегонки ϰ изменялась мало. Получены следующие значения ϰ(10^{-7} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$): 1,2; (—71,5); 1,3, (—67,9), 1,45, (—61,0); 1,59, (—54,9); 1,825 (—46,5); 1,9 (—41,3), 1,97 (—38,9). В скобках указаны т-ры.

II. Измерение э.д.с. цепи $H_2 | NH_4NO_3 (C_1) | KNO_3 | \cdot \cdot | NH_4NO_3 (C_2) | H_2$ в NH_3 при —50° с платинированными Pt-электродами осуществить не удается, так как эти электроды практически не адсорбируют водород и необратимы. Э.д.с. цепи амальгама $NH_4 | NH_4J (C_1) | KJ | NH_4 \cdot J (C_2) |$ амальгама NH_4 (—50°) при $C_2 = 0{,}01$ н. и $C_1 = 0{,}05$; 0,1 и 1 н. равны соответственно 27,9; 39,4 и 79,1 *мв.* Э.д.с. цепи амальгама NH_4 | 0,1 н. NH_4J | 0,1 н. KNH_2 | амальгама NH_4 при —50° равна 1190 ± 40 *мв.* Отсюда найдено $(NH)_4^+) \cdot (NH_2^-) = 10^{-29 \pm 1}$. Б. Анваер

14883. Электропроводность растворов с «большими» молекулами растворителя. Часть II. Растворы пикрата тетрапентиламмония в некоторых фталат-эфирах. Френч, Сингер (The conductivity of solutions in which the solvent molecule is «large». Part II. Solutions of tetrapentylammonium picrate in some phthalate esters. French C. M., Singer N.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2428—2430 (англ.)

Для подтверждения теории взаимодействия р-рителя с большими молекулами с растворенным в-вом (часть I, РЖХим, 1956, 77681) измерена Λ р-ров пикрата тетра-*н*-пентиламмония в дибутилдипентил-, диоктил- и динонилфталатах (конц-ии *c* 0,099—54,13·10^{-4} *M*) при 25, 35 и 45°. Характер кривых (lg Λ, lg *c*) при малых *c*, а также отклонение кривых (Λ, $\sqrt{c}$) от теоретич. кривой Дебая — Гюккеля — Онзагера объясняется образованием ионных пар. Тенденция к появлению минимума на кривых (lg Λ, lg *c*) при больших *c* связана с образованием ионных тройников. Произведение $\Lambda_0\eta$ (η — вязкость) мало по сравнению со значениями, найденными в р-рителях с меньшими размерами молекул, и уменьшается в указанном ряду р-рителей. Для трех последних членов ряда $\Lambda_0\eta$ уменьшается с понижением т-ры. А. Городецкая

14884. Электролитическая диссоциация в неводных системах. IV. Система анилин — аллиловое горчичное масло. Мискинджьян С. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1046—1050

В системе анилин — аллиловое горчичное масло, в полной аналогии с изученной ранее системой пиперидин — аллиловое горчичное масло (сообщ. III, РЖХим, 1956, 3530), помимо аллилфенилтиомочевины (I) образуется роданистоводородный аллиланилин (II), который при диссоциации дает в р-ре ионы CNS^-. Изотерма уд. электропроводности (Э) этой системы при 95° имеет максимум при 45 мол. % анилина; аналогичную форму имеет кривая зависимости конц-ии ионов CNS^- от состава. Следовательно, Э р-ров обусловливается, в основном, ионами CNS^-, появляющимися при диссоциации побочного продукта р-ции. При этом р-ры I в анилине и в аллиловом горчичном масле, приготовленные из компонентов, имеют низкую Э (порядка Э воды). Образованию II благоприятствует повышенная т-ра. При сливании анилина с аллиловым горчичным маслом наблюдается разогрев р-ра за счет теплоты образования I, который оказывается достаточным для прохождения побочной р-ции. Продолжительное нагревание р-ров (при 110—120°) увеличивает конц-ию II, с чем связано возрастание Э. Б. Марков

14885. Стандартный электродный потенциал электрода Ag/AgCl. Бейтс, Гуггенхейм, Харнед, Айвс, Джанз, Монк, Робинсон, Стокс, Уинн-Джонс (Standard electrode potential of the silver, silver chloride electrode. Bates R. G., Guggenheim E. A., Harned H. S., Ives D. J. G., Janz G. J., Monk C. B., Robinson R. A., Stokes R. H., Wynne-Jones W. F. K.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 361 (англ.)

При вычислении стандартного потенциала цепи $Pt(H_2) | HCl, AgCl | Ag$ при прецизионных исследованиях предлагается условно принять коэфф. активности HCl равными 0,904 и 0,908 соответственно при 25° и 0° при конц-ии HCl 0,01 *Мл.* В. Лосев

14886. Стандартный потенциал системы йод — йодистый циан. Бауэрсокс, Батлер, Свифт (Standard potential of iodine — iodine monocyanide half cell. Bowersox David F., Butler Eliot A., Swift Ernest H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 221—224 (англ.)

На основании измерений э. д. с. цепи Pt | водн. р-р $J_2 + HCN + HClO_4 | Pt(H_2)$, проведенных в условиях отсутствия диффузионных потенциалов, найден потенциал (φ) полуэлемента, соответствующего электродной р-ции J_2 (насыщ.) $+ 2HCN \rightleftarrows 2JCN + 2H^+ + 2e$. При 25° в 0,2 — 4 н. р-рах $HClO_4$ $\varphi = -0{,}711$ *в* (н. в. э.); вычислен также стандартный потенциал $\varphi^\circ = -0{,}625$ *в*. Из независимых определений растворимости найдена константа равновесия (*K*) р-ции $J_2 + HCN \rightleftarrows JCN + J^- + H^+$, равная 0,870±0,009 (25°). И. Зайденман

14887. Поведение диафрагм между растворами электролитов. IV. Электрохимически активные осадки в диафрагмах; мембранный потенциал в целлофановой диафрагме, пропитанной сульфатом бария. Хирш-Айалон (The behaviour of membranes between electrolyte solutions. IV. Electrochemically active precipitates in membranes; the membrane potential at the barium sulphate — cellophane membrane. Hirsch-Ayalon P.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 8, 1065—1079 (англ.)

Исследовано поведение целлофановых диафрагм (Д), на которых осажден $BaSO_4$. Мембранный потенциал (МП) таких Д зависит от кислотности р-ров, омывающих Д; для р-ров 0,05 н. H_2SO_4 и 0,05 н. $Ba(OH)_2$, разделенных Д, МП постепенно возрастает во времени и достигает 640—650 *мв.* Установлена следующая зависимость МП от pH р-ров: МП-2,3026 $RT/F(pH_i - pH_0)$, где индексы *i* и 0 относятся к внутреннему и наружному р-рам. Д не пропускает ионы Ba^{2+}, HSO_4^- и SO_4^{2-}, пропускает ионы H^+ и OH^-. Сообщ. III Recueil trav. chim., 1952, **71**, 525. В. Левинсон

14888. О влиянии фенолов на электрохимическую адсорбцию ионов активным углем. Стражеско Д. Н., Луненок-Бурмакина В. А., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 4, 472—477

Изучалось влияние фенола, резорцина, *о*- и *п*-крезолов на электрохим. адсорбцию Li^+, K^+ и Ca^{2+} платинированным водородным углем из р-ров LiCl, KCl и $CaCl_2$ (для исследования адсорбции Ca^{2+} из весьма разб. р-ров применялся радиоактивный изотоп Ca^{45}). Показано, что при добавлении фенолов к 1·10^{-2} н. р-рам адсорбция катионов резко снижается и при содержании фенола 4—5% практически становится равной 0. Сдвиг нулевой точки угля в отрицательную сторону под влиянием фенола (0,2 *в*), рассчитанный из данных изменения адсорбции, близок к значениям, полученным другими методами. В 5·10^{-5} н. р-рах влияние фенолов на адсорбцию катионов выражено слабее, чем в 1·10^{-2} н. Полученные данные объясняются, по мнению авторов, тем, что фенолы создают на границе уголь — р-р отрицательный

адсорбционный скачок потенциала вследствие горизонтальной ориентации молекул фенола на поверхности угля, при которой проявляется отрицательный эффект, зависящий от связи $O^- - H^+$. См. также РЖХим, 1956, 12553. Н. Поляновская

14889. Механизм электризации диэлектрических жидкостей трением. Эрнсбергер (Mechanism of frictional electrification of dielectric liquids. Ernsberger F. M.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 4, 418—419 (англ.)

Металлическая труба, по которой течет углеводородное горючее, является источником электронного тока ($\sim 10^{-11}$ *а/см²*). Показано, что знак электризации диэлектрич. жидкостей зависит от того, обладают ли посторонние примеси кислотными или щел. свойствами. Предполагается, что электризация связана не с образованием ионного двойного электрич. слоя (РЖХим, 1955, 48594), а с хемосорбцией нейтр. молекул примесей, часть которых теряет или приобретает электроны при десорбции; этот процесс должен иметь положительный температурный коэфф., что подтверждено опытами. Показано, что для чистых углеводородов эффект электризации не наблюдается (РЖХим, 1956, 9235). В. Дунский

14890. Эффект возникновения разности потенциалов на границе ртуть — висмут. Бескровный А. К., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 137—142

Для выяснения природы взаимодействия разноименных атомов в расплавах измерялись контактные потенциалы при образовании системы Bi — Hg. В электролизер, состоящий из трех сообщающихся стеклянных трубок, наливалась Hg и вставлялись 3 электрода из различных материалов (Pt — Bi — Pt). Через крайние электроды пропускался ток, выделявшееся при этом тепло нагревало их, а средний электрод оставался при более низкой т-ре, в результате чего возникал термоток. Характер полученных кривых ток — время для системы Bi — Hg экспериментально подтверждает электрич. природу взаимодействия между двумя фазами. Б. Лепинских

14891. Электрохимия крайне разбавленных растворов и роль состояния поверхности электродов. Хайсинский, Мазумдар (Electrochemistry of extremely dilute solutions and the role of surface conditions of electrodes. Haissinsky M., Mazumdar A. S., Ghosh), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, **1**, № 4, 5—13 (англ.)

Обзор. Библ. 40 назв. В. Штерн

14892. Применение вращающихся электродов при электролитических реакциях. Удупа, Дей (Use of rotating electroded in electrolytic reactions. Udupa H. V. K., Dey B. B.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, **1**, № 2, 20—25 (англ.)

Обзор. Библ. 23 назв. В. Штерн

14893. Обобщение теории поляризации переменным током, развитой Рандлсом и Геришером, и ее применение к полярографии. Камбара (Verallgemeinerung der Randles — Gerischerschen Theorie der Wechselspannungspolarisation und ihre polarographische Anwendung. Kambara T.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **5**, № 1—2, 52—65 (нем.)

Изложена новая теория поляризации при наложении переменного напряжения малой амплитуды и постоянного напряжения, являющаяся обобщением теории Рандлса — Геришера (РЖХим, 1956, 39177). Эта теория позволяет вычислять диффузионные токи, которые наблюдаются при электролизе с наложением переменного напряжения на систему с произвольными исходными конц-иями окисленной и восстановленной форм с произвольными коэфф. диффузии. Теория позволяет объяснить наблюдаемые производные кривые классич. полярограмм, полученные по методу переменноточной полярографии Брейера и сотрудников, а также снижение высоты пика, находящегося при $E_{1/2}$, при уменьшении обратимости электродного процесса. С помощью этой теории можно получать более точные сведения об абс. значениях констант скоростей электродных процессов, чем это было возможно в прежних исследованиях. С. Жданов

14894. Полярографическое восстановление $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Секерский (Polarograficzna redukcja $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Siekierski Sławomir), Roczn. chem., 1956, **30**, № 1, 341—342 (польск.; рез. англ.)

В продолжение работы автора (РЖХим, 1954, 35684) показано, что наблюдается влияние потенциала диффузионной части двойного слоя на восстановление $[Hg(CN)_4]^{2-}$ (I), i_d (I) (0,002 *M*) на фоне 0,2 *M* NaCN наблюдается только в пределах *E* примерно от —0,75 до —1,2 *в* (насыщ. к. э.), а при более отрицательных *E* происходит значительное понижение тока. Величина понижения тока уменьшается с повышением конц-ии, заряда и радиуса катиона фона и возрастает с повышением конц-ии ионов CN^-. A. Vincent

14895. Абсолютное определение скорости реакции обмена между амальгамой кадмия и растворами цианида кадмия. Фронеус (An absolute determination of the rate of the exchange reaction between cadmium amalgam and cadmium cyanide solutions. Fronaeus Sture), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 490—492 (англ.)

При помощи описанной ранее методики (РЖХим, 1954, 30367; 1956, 12523, 12524) с применением радиоактивного индикатора Cd^{115} измерена абс. скорость обмена *r* между амальгамой Cd (1, 2 *M*) и р-ром $Cd(CN)_2$ ($7 \cdot 10^{-3}$ *M*) при общей конц-ии ионов CN^- $2,7 \cdot 10^{-2}$ *M* в присутствии добавки $NaClO_4$ (ионная сила 1 *M*). Получено значение $r = 3,2 \cdot 10^{-8}$ *моль см⁻²сек⁻¹*, которое хорошо согласуется с результатами измерения тока обмена методом переменных токов (РЖХим, 1955, 42685). В. Лосев

14896. Плотность тока и перенапряжение при электролитическом спиральном росте серебра. Кайшев, Мутафчиев, Ненов (Stromdichte und Überspannung beim elektrolytischen Spiralwachstum des Silbers. Kaischew R., Mutaftschiew B., Nenow D.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 6, 341—348 (нем.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 25265) исследован спиральный рост Ag при электролизе р-ров $AgNO_3$ и определена зависимость истинной (i_0) и кажущейся (i) плотности тока от перенапряжения (η). На основании определения высоты ступени роста (h) и скорости распространения ступени (u) рассчитаны i_0, i и η по ф-лам: $\eta = 0,85/d$ *мв*, где d — расстояние между отдельными поворотами спирали 2-мерного зародыша в μ; $i_0 = F \cdot u/v$ *а/см²*, где v — атомный объем; $i = i_0 \cdot h/d$ *а/см²*. Показано, что i_0 остается практически постоянной ($\sim 7,5$ *а/см²*) при 3-кратном изменении η; i составляет 150—470 *ма/см²* при изменении η от 0,026 до 0,084 *мв* и меняется с изменением η. Теоретич. расчет показывает, что в исследованной области d ($10,1 \cdot 10^{-4} - 32,4 \cdot 10^{-4}$ *см*) изменение u составляет лишь $5 \cdot 10^{-2}$%, что подтверждает экспериментально найденную независимость i_0 от η. З. Соловьева

14897. Влияние кислотности раствора на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля. Соловьева З. А., Абраров О. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 7, 1572—1578

Осциллографич. методом изучена катодная поляризация (КП) при электроосаждении Ni и Co из р-ров простых солей, в частности влияние pH, т-ры, природы аниона (Cl^-, SO_4^{2-}, $CH_3CO_2^-$). Показано, что в определен-

ном узком интервале pH (~3) КП Co и Ni резко изменяется, причем область резкого изменения КП смещается при изменении природы аниона, сдвигается в сторону более кислых р-ров с повышением т-ры и не меняется при изменении плотности тока от 2 до 20 *ма/см²*. Отмечается связь между явлением резкого изменения величины КП с pH р-ра и гидратообразованием в р-рах солей Co. Обсуждается роль выделения H_2 при изменении КП в процессе электроосаждения Co и Ni и высказывается мнение, что причина резкого изменения величины КП при изменении pH связана с изменением структуры ионов Co и Ni в водн. р-ре.
З. Соловьева

14898. **К механизму осаждения хрома путем электролитического восстановления хромовой кислоты. Геришер, Кеппель** (Zum Mechanismus der Chromabscheidung durch elektrolytische Reduktion von Chromsäure. Gerischer Heinz, Käppel Mario), Z. phys. Chem., 1956, **8**, № 3—4, 258—262 (нем.)

Потенциостатическим методом изучено электровосстановление 1 *M* H_2CrO_4 в области потенциалов φ, соответствующих восстановлению Cr (6+) до Cr^{3+} на Au- и графитовом электродах в присутствии и в отсутствие Cl^- и SO_4^{2-}. Показано, что на Au-электроде в отсутствие посторонних анионов сила тока *i* быстро уменьшается во времени вследствие образования окисной пленки на поверхности электрода. Толщина пленки в этой области φ составляет 1—3 молекулярного слоя, причем она увеличивается при сдвиге φ в отрицательную сторону. В присутствии анионов Cl^- и SO_4^{2-} начальный подъем стационарных поляризационных кривых происходит экспоненциально, причем *i* увеличивается при данном φ с увеличением конц-ии аниона. Наличие максимумов и минимумов на поляризационных кривых объяснено изменениями состояния пленки, наступающими при определенных φ. Высказывается мнение о непосредственном участии анионов в р-ции восстановления Cr(6+), которая лимитируется стадией присоединения электронов и происходит не в порах (РЖХим, 1955, 28569), а на всей поверхности сплошной пленки (обладающей электронной проводимостью), являющейся промежуточным продуктом для дальнейшего восстановления. Это представление о механизме разряда ионов Cr(6+) авторы распространяют и на случай электроосаждения Cr. Роль посторонних анионов при электроосаждении Cr трактуется как помеха для слишком сильного увеличения толщины пленки, которая не может восстанавливаться до качеств. Cr-покрытия.
З. Соловьева

14899. **Рентгенографическое исследование остаточных напряжений в электролитических осадках никеля. Моисеев В. П., Попова О. С.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 6, 641—645

Исследованы остаточные напряжения (Н) матовых и блестящих электролитич. осадков Ni рентгенографич. методом, методом гибкого катода и методом вакуумного прогрева (до 550°). Матовые осадки Ni получались из обычной сернокислой ванны при плотности тока 1 *а/дм²*, блестящие — с добавкой 2,6-2,7-дисульфонафталиновой к-ты; толщина осадков 20 μ. Показано, что в первой стадии электролиза в блестящих осадках Ni действуют сжимающие усилия, быстро уменьшающиеся и меняющие знак Н на обратный при толщине 0,1—0,2 μ. При толщине 1,5—3,5 μ Н растяжения достигают наибольшего значения. В матовых осадках вначале действуют растягивающие усилия, резко убывающие при толщине 0,1—0,5 μ, а затем не меняющиеся. В блестящих осадках Ni на единицу объема металла приходится 8,3 единицы объема H_2, а в матовых 2,2. Показано, что электролитич. осадки Ni находятся в объемно-напряженном состоянии растяжения, причем величины Н различны в направлении, перпендикулярном к поверхности, и направлении, параллельном ей. В матовых осадках величины деформаций несколько меньше, чем в блестящих, причем анизотропия внутренних Н у матовых осадков выражена резче. При нагреве осадков внутренние Н и искажения кристаллич. решетки снимаются и кол-во H_2 в них уменьшается; при 550—600° Н полностью снимаются. Нагрев осадков сопровождается укрупнением зерна и уменьшением степени совершенства текстуры, причем для матовых осадков этот процесс выражен сильнее. Высказывается мнение, что нагрев осадков вызывает распад твердого р-ра H_2 и выделение продуктов электрохим. р-ции, что и является причиной снижения Н и уменьшения искажения кристаллич. решетки. Анизотропия Н объясняется неравномерным распределением Н и примесей, что связано с текстурой осадков Ni.
З. Соловьева

14900. **К вопросу о составе пирофосфатной медной ванны. Укше Е. А., Левин А. И.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2657—2659

Дискуссионная статья (РЖХим, 1956, 12519, 12520).
В. Штерн

14901. **Перенапряжение водорода. Кута** (Přepětí vodíku. Kůta Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 991—1030 (чеш.)

Обзорный доклад, посвященный перенапряжению водорода на твердых электродах и на капельном Hg-электроде; подробно рассмотрены разные теории перенапряжения водорода. Библ. 195 назв. V. Kačena

14902. **К статье О. М. Полторака «Об энергии активации разряда иона водорода и проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике». Темкин М. И., Фрумкин А. Н.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1162—1168

Дискуссионная статья (РЖХим, 1956, 57653). Рассмотрены вопросы термодинамики равновесия на границе водородный электрод — р-р, расчет теплового эффекта разряда иона водорода, применение ур-ния Бренстеда в теории замедленного разряда, а также проблема абс. потенциала в электрохимии.
Н. Хомутов

14903. **Влияние некоторых ингибиторов и активаторов коррозии на перенапряжение водорода на железных катодах в р-рах NaOH. Аммар, Авад** (The effect of some corrosion inhibitors and activators on the hydrogen overpotential at Fe cathodes in NaOH solutions. Ammar I. A., Awad S. A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 871—874 (англ.)

Перенапряжение η водорода на Fe при 25° измерялось в р-ах NaOH (0,2; 0,5 и 1,0 н.) и в 0,2 н. NaOH в атмосфере H_2 с добавками этиламина (**I**), *н*-бутиламина (**II**), диметиламина (**III**), три-*н*-пропиламина (**IV**), бензиламина (**V**), пиридина (**VI**), хинолина (**VII**), пикриновой к-ты (**VIII**), *п*-бензохинона (**IX**) и *м*-динитробензола (**X**). Анодное и катодное пространства были разделены стеклянным фильтром. Для чистых р-ров NaOH в области *i* 10^{-2} — 10^{-6} *а/см²* наблюдается линейная зависимость между η и lg *i* с коэфф. наклона 0,120 —0,130 *b*. В р-рах NaOH с добавками изучена зависимость η от времени *t* при *i* $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*. Показано, что 0,1 *M* **I** повышает η на 40, 0,1 *M* **II** на 120, 0,1 *M* **V** на 18, 0,1 *M* **VI** на 30, **VII** (насыщ. р-р) на 70 *мв*. В некоторых случаях (**III, V**) на кривых (η, *t*) при *i* = const наблюдается минимум. Понижение η наблюдается в случае 0,1 *M* **III** на 7, 0,01 *M* **IV** на 40, 0,01 *M* **VIII** на 200, 0,01 *M* **IX** на 20 и 0,01 *M* **X** на 100 *мв*. Величина изменения η падает с уменьшением конц-ии добавок. Высказано предположение, что повышение η в присутствии добавок связано с уменьшением истинной поверхности электрода, на которой происходит выделение H_2, а пониже-

ние η обусловлено деполяризацией р-ции выделения водорода вследствие восстановления активаторов.

И. Киселева

14904. **О механизме саморастворения железа в кислых растворах. Шаталов А. Я., Лаврова Н. Н.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 42, № 2, 75—77

Для выяснения механизма перенапряжения водорода на Fe определялись стационарные потенциалы (E) и скорость растворения (i) армко-Fe в буферных р-рах с различным содержанием Cl^- и в смесях $HCl + KCl$ при постоянной конц-ии Cl^- (0,1 или 1,0 н.). Опытные данные выражаются ур-ниями $E = -0{,}25-0{,}040$ pH и $i = \text{const}\ [H^+]^{0,42}$. Из сопоставления полученных результатов с соответствующими данными, рассчитанными по теории замедленного разряда (ТЗР) и рекомбинационной теории (РТ), сделан вывод, что опытные данные несколько лучше объясняются ТЗР, чем РТ, и не подтверждают вывод о рекомбинационном механизме перенапряжения водорода на Fe (РЖХим, 1956, 8702). Авторы полагают, что для полного объяснения результатов целесообразно учитывать как ТЗР, так и РТ.

Г. Флорианович

14905. **Изучение процессов восстановления и электровосстановления аллилового спирта на платинированной платине. Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 7, 1521—1525

При изучении восстановления аллилового спирта (I) адсорбированным на Pt-электроде водородом путем измерения зависимости потенциала E Pt-электрода от времени показано, что наряду с гидрированием протекает процесс вытеснения адсорбированного водорода с электрода, причем в р-ре 0,1 н. H_2SO_4 преобладает процесс вытеснения, а в р-ре 0,1 н. NaOH — процесс гидрирования. Полное снятие водорода в присутствии I происходит при менее положительном E, чем в его отсутствие (соответственно 0,25 и 0,35 *в* в кислой среде), что, по мнению авторов, объясняется снижением энергии связи адсорбированного водорода в присутствии I. Снижение E дегазированного электрода до 0,25 *в* при введении I подтверждает предположение о полном снятии водорода с электрода при этом E. В щел. р-ре полное снятие водорода происходит при $E = 0{,}16$ *в*. При электровосстановлении I разряд $[H_3O]^+$ начинается при более катодных E, чем в чистом р-ре, также вследствие снижения энергии связи адсорбированного водорода за счет адсорбции I. Как в кислом, так и в щел. р-рах при электровосстановлении I наблюдается видимое выделение газообразного водорода при E, более положительном, чем E обратимого водородного электрода в данном р-ре. По мнению авторов, это объясняется искажением истинного значения E за счет участков поверхности, покрытых адсорбированными дипольными молекулами I, сообщающими поверхности адсорбционный E, равный $\sim$0,25 *в* в кислой среде и 0,16 *в* в щелочной.

Н. Поляновская

14906. **Об изменении различных модификаций двуокиси марганца при деполяризации. Брене, Малессан** (Sur l'évolution de diverses variétés de bioxyde de manganèse dans la dépolarisation. Brenet Jean, Malessan Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3064—3066 (франц.)

Исследовались изменения структуры различных модификаций двуокиси марганца при катодной поляризации (разряде) электродов, состоящих из 95% MnO_2 (I) и 5% угля (II), в р-рах хлоридов Al^{3+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+, Li^+, Mn^{2+} при конц-иях c 1 — 5 н. и pH 1 — 7. Разряд на сопротивлениях 10 или 50 *ом* проходил до 500, 800 и 1200 *к/г* I. Как найдено ранее для γ-MnO_2 (III) (РЖХим, 1956, 77727) и в настоящей работе для III и α-MnO_2 (IV), при разряде происходит сначала расширение решетки, потом появление изоструктурной решетки Mn_3O_4, затем раньше или позднее, в зависимости от природы катиона в р-ре, образуется манганит MnOOH (V) со следами групита. Mn_3O_4 образуется вследствие нестабильности решетки III и IV после ее расширения. Образование же V — вторичное явление, связанное с выделением на катоде перешедших в р-р ионов Mn^{2+}. Повышение pH облегчает этот переход. В случае β-MnO_2 было обнаружено только постепенное образование V. Сделан вывод, что изменения I при разряде не зависят ни от природы катиона в р-ре, ни от pH, ни от плотности тока разряда.

А. В. Городецкая

14907. **Анодное поведение железа в растворах фосфорной кислоты. Камецкий И., Зембура З.,** Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 2, 97—101, Bull. Acad. polon sci., 1956, cl. 3, 4, № 2, 101—105 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 18409; 1956, 492, 25278, 25279) изучалась зависимость анодной плотности тока (i_a) и анодного потенциала (φ_a) Fe-электрода от напряжения (v) при электролизе в 1; 3; 20 и 40 н. H_3PO_4 и в 20 н. H_3PO_4 с добавкой 1—2 M р-ра соли Fe при $20 \pm 1°$. Аноды и катоды в виде пластинок получались электролитич. осаждением Fe на стальных пластинках. В разб. р-рах кривые (i_a, v) и (φ_a, v), снятые в направлении возрастания v, не совпадают с кривыми, снятыми в обратном направлении; в конц. р-рах гистерезис отсутствует. Наличие петель гистерезиса авторы объясняют тем, что образующаяся на Fe-аноде пассивирующая пленка является не кислородной, а окисной. Авторы полагают, что при низких v Fe-анод растворяется с образованием ионов Fe^{2+} (что подтверждается результатами определения содержания ионов Fe^{2+} в р-ре). При высоких v в конц. р-рах на кривых (i_a, v) наблюдается резкий спад при v 0,7—1 *в*, после которого происходит окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} на пассивном аноде. При увеличении конц-ии ионов Fe в р-ре наблюдается понижение кривых (i_a, v) без изменения их формы, тогда как положение кривых (φ_a, v) не меняется. Отмечается возможность электрополировки Fe-образцов в 20 и 40 н. H_3PO_4 при значениях i_a, отвечающих восходящей части кривых (i_a, v) при сильном выделении кислорода.

И. Киселева

14908. **Влияние примеси $Al_2(SO_4)_3$ в сернокислотном электролите на анодную поляризацию. Мейсон** (Effect of aluminum sulfate in the sulfuric acid electrolyte on anodic polarization. Mason Ralph B.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 8, 425—429 (англ.)

Измерялась анодная поляризация (АП) Al разной степени чистоты в H_2SO_4 (I) (120—260 *г/л*) при 21,1°; 23,9° и 26,7° и $i = 1{,}3$ *а/дм²*. При низких т-рах и конц-иях I (c) более чистый Al обладает меньшей АП, чем менее чистый; при высших т-рах и конц-иях I эта разница исчезает. Увеличение c заметно понижает АП. Добавка к I $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (II) вызывает понижение АП, соответствующее действию в 5 раз меньшего кол-ва I Коэфф. покрытия (КП) (т. е. отношение веса покрытия к весу растворенного Al) линейно зависит от c, уменьшаясь с ростом c. Добавка II, а также сульфатов Mg или Mn на КП почти не влияет. Скорость растворения анодной пленки электролита уменьшается в присутствии II. Добавка щавелевой, гликолевой или винной к-ты почти не влияет на АП, но заметно увеличивает КП и уменьшает скорость растворения окисной пленки.

В. Левинсон

14909. **К вопросу о влиянии pH на поляризационные характеристики металлов. Шаталов А. Я., Сенцова В. П.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 42, № 2, 71—73

Измерялись катодные и анодные поляризационные кривые на Pb, Cd, Fe, Sn, Cu и Al в буферных р-рах

с различными pH в воздушной атмосфере в отсутствие перемешивания. При снятии кривых изменение плотности тока от 0 до заданного максим. значения осуществлялось автоматически в течение 6—8 час. при помощи описанного ранее метода (Ваграмян А. Т. Электроосаждение металлов. М., 1950). Приводятся кривые для pH 2; 7 и 12 и обсуждаются причины различного влияния pH на анодные и катодные поляризационные характеристики разных металлов. В случае Cd и Fe анодная поляризация непрерывно возрастает с увеличением pH, в случае Cu, Al и Sn анодная поляризация достигает максимума внутри некоторого интервала pH, а при дальнейшем увеличении pH вновь наступает активация. Ветвь водородного перенапряжения на катодной кривой сдвигается в отрицательную сторону с ростом pH; для Sn, Pb и Cd этот сдвиг составляет 200—300 *мв* в интервале pH 2—7 и 50—60 *мв* в интервале pH 7—12. Г. Флорианович

14910. **Теория кинетики образования анодных пленок при сильных полях. Дьюалд** (A theory of the kinetics of formation of anode filme at high fields. Dewald J. F.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 1, 1—6 (англ.)

Используя развитые ранее представления (Cabrera N., Mott N. F., Repts. Progr. Phys., 1948—1949, **12**, 163) и дополнительный учет влияния пространственного заряда (ПЗ), автор предложил теорию анодного окисления металлов типа Ta и Al при сильных электрич. полях. Выведено кинетич. ур-ние, характеризующее процесс образования анодной пленки и устанавливающее связь средней напряженности электрич. поля ($\bar{E}$) в анодной пленке с плотностью тока (i), с т-рой, толщиной окисной пленки (D) и с другими условиями образования пленки. ПЗ учитывается при помощи безразмерного фактора δ, входящего в основное кинетич. ур-ние и определяемого параметрами решетки энергии, а также эксперим. условиями. Показано, что основное кинетич. ур-ние может быть упрощено для больших и малых значений δ. При этом в обоих предельных случаях наблюдается линейная зависимость между $\bar{E}$ и произведением $T \ln i$. Для очень малых значений δ, отвечающих малым ПЗ в пленке, приближенное кинетич. ур-ние аналогично ур-нию Мотта и Кабрера. При больших значениях δ, отвечающих высоким ПЗ, упрощенное ур-ние включает D и другие величины, характеризующие пленку. Влияние величины D на величину $\bar{E}$ относительно невелико. При очень больших ПЗ ($\delta \gg 1$) 10-кратное возрастание D соответствует увеличению $\bar{E}$ на $\sim 7\%$, а при средних ПЗ ($\delta \approx 1$) 10-кратное возрастание D соответствует увеличению $\bar{E}$ на $\sim 3\%$. Величина $d\bar{E}/d \ln i$ зависит от величины δ. Теория предсказывает независимость $d\bar{E}/d \ln i$ от т-ры при подходящем подборе δ, т. е. при определенном выборе эксперим. условий. Этот вывод согласуется с опытными данными, полученными при изучении кинетики анодного окисления Ta (РЖХим, 1954, 18721). Н. Хомутов

14911. **Влияние пространственного заряда на скорость образования анодных пленок. Дьюалд** (The effects of space charge on the rate of formation of anode films. Dewald Jacob F.), Acta metallurgica, 1954, **2**, № 2, 340—341 (англ.)

См. пред. реф. Рассмотрены причины расхождений между эксперим. данными по анодному окислению Ta (РЖХим, 1954, 18721) и теорией Мотта и Кабрера. В. Лосев

14912. **Пространственные заряды в анодных пленках. Вермилиа** (Space charges in anodic films. Vermilyea D. A.), Acta metallurgica, 1955, **3**, № 1, 106—107 (англ.)

С целью проверки роли пространственных зарядов (ПЗ) в кинетике анодного окисления металлов и ур-ния Дьюалда (см. пред. реф.) рассматривается образование окисной пленки на Ta при 40° и 1 *ма/см²*. Показано, что зависимость толщины пленки D от падения напряжения в пленке, полученная эксперим. путем, укладывается на прямую, а рассчитанная по ур-нию Дьюалда, не является линейной, особенно при больших D. Автор приходит к выводу, что в переходе через пленку участвует ничтожное число ионов. З. Соловьева

14913. **Применение полярографии в химии и физике. Наньо** (La polarographie, outil du chimiste et du physicien. Nangniot Paul), Ann. Gembloux, 1956, **62**, № 3, 246—257 (франц.)

14914. **Определение константы скорости диссоциации борной кислоты из полярографических предельных токов. Кута** (Určeni rychlostni konstanty disociace kyseliny borité z polarografických limitních proudů. Kůta Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 884—887 (чеш.)

В продолжение работы автора (РЖХим, 1956, 12497, 39198) выведено ур-ние для отношения между предельным током и гипотетич. диффузионным током. В согласии с этим ур-нием наблюдается нелинейная зависимость высоты волны от конц-ии борной к-ты на фоне LiCl. При помощи выведенного ур-ния найдены константа скорости рекомбинации борной к-ты ($2 \cdot 10^{12}$ *моль*$^{-1}$*л сек*$^{-1}$) и константа скорости диссоциации ($1{,}3 \cdot 10^{3}$ *сек*$^{-1}$). P. Zuman

14915. **Полярографическое определение скорости рекомбинации йодноватой и бромноватой кислот. Чермак** (Polarografické stanovení rychlosti rekombinace kyseliny jodičné a bromičné. Čermák V.), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 983—985 (чеш.)

В кислой среде при восстановлении HJO_3 в буферном р-ре наблюдается 1 волна, которая распадается на 2 волны с ростом pH, причем высота первой волны постепенно падает, и при pH 8,2 она совершенно исчезает. Общая высота обеих волн остается постоянной. Если высота первой волны представляет только долю общей высоты, то она не зависит от высоты столба Hg и, следовательно, первая волна имеет кинетич. характер. Поведение $HBrO_3$ аналогично, однако ее волны сдвинуты в область более отрицательных E и вторая, более отрицательная волна скрыта из-за восстановления фона; поэтому можно наблюдать только снижение более положительной волны с ростом pH. Более положительная волна отвечает восстановлению недиссоциированной к-ты, более отрицательная — восстановлению аниона. Высота более положительной волны лимитируется скоростью рекомбинации. При помощи полученного ранее ур-ния (РЖХим, 1954, 14311; 1955, 3497) вычислена константа скорости рекомбинации HJO_3 ($2{,}5 \cdot 10^{11}$ *моль*$^{-1}$*л сек*$^{-1}$). P. Zuman

14916. **Влияние фона на полярографическое поведение ионов двухвалентного никеля. Предварительное сообщение. Влчек** (Vliv základního elektrolytu na polarografické chování nikelnatých iontů. Předběžné sdělení. Vlček A. A.), Chem. listy, 1956, **50**, № 5, 828—829 (чеш.)

При повышении конц-ии фона наблюдается искажение волн восстановления ионов $Ni(2+)$ и постепенное понижение волн. Наибольшее влияние оказывают хлориды и сульфаты, наименьшее — йодиды. Если высота волны составляет только незначительную долю от первоначальной высоты, то она не зависит от высоты столба Hg и, следовательно, имеет кинетич. характер. В р-рах хлоратов и перхлоратов образуется вторая, более отрицательная волна. Образование этих двух волн наблюдалось также в р-рах ионов $Co(2+)$. Это поведение истолковано на основании представления об образовании смешанного комплекса типа $Ni(H_2O)_a(X)_b^{(2-b)+}$

который восстанавливается при более отрицательных E, чем акваcомплекс. Высота первой волны лимитируется скоростью образования аквакомплекса. P. Zuman

14917. **Полярографическое поведение кислорода на границе несмешивающихся солевого раствора и органической жидкости. Сильвестрони, Пассарини** (Comportamento polarografico dell' ossigeno all'interfase di una soluzione salina con liquidi organici immiscibili. Silvestroni Paolo, Passarini Giulia), Ricerca scient., 1956, 26, № 5, 1528—1530 (итал.)

В продолжение работы авторов (Ricerca scient., 1950, **20**, 1291; 1952, 22, 1608) показано, что $E_{1/2}$ восстановления O_2 на границе несмешивающегося р-ра 1 н. KCl и гексана, гептана, октана, циклогексана, бензола или ксилола несколько отрицательнее, чем $E_{1/2}$ восстановления O_2 внутри солевого р-ра; это объясняется, по-видимому, возможностью взаимодействия молекулы деполяризатора со средой под влиянием несимметричности электрич. поля на границе фаз или изменением поверхностного натяжения Hg. $E_{1/2}$ восстановления O_2 на границе фаз не зависит от pH; это объяснено тем, что первичный процесс восстановления состоит в непосредственном присоединении электронов к молекуле O_2. Воспроизводимость $E_{1/2}$ лежит в пределах 40 *мв*. $E_{1/2}$ восстановления Cd^{2+} на границе 0,1 *M* KCl — гексан и C_6H_5CHO на границе 0,5 *M* H_2SO_4—гексан такие же, как и внутри р-ра. Л. Яновская

14918. **Полярографическое определение окиси мезитила. Кабани, Лардиччи** (Determinazione polarografica dell'ossido di mesitile. Cabani Sergio, Lardicci Luciano), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 5—7, 325—341 (итал.)

В связи с исследованием конденсации ацетона изучено полярографич. поведение окиси мезитила (I). В кислой среде I образует одну волну, ее высота уменьшается с возрастанием pH, в нейтр. среде волна окончательно исчезает. Исследована зависимость высоты волны от молярной конц-ии буферного р-ра, т-ры (при 35° и выше волна аномально низка), р-рителя (повышение конц-ии спирта приводит к уменьшению i_d). Волна имеет диффузионный характер, ее высота пропорциональна конц-ии I; $E_{1/2}$ не зависит от т-ры, с увеличением pH сдвигается в отрицательную сторону, при повышении конц-ии спирта — в положительную сторону. В нейтр. среде появляется другая волна, высота которой постепенно увеличивается с ростом pH, а $E_{1/2}$ почти не зависит от pH. На основании исследования найдены оптимальные условия полярографич. определения I: 50%-ный спирт, 0,1—0,15 *M* буферный р-р Мак-Ильвейна, 25°, pH 4,8, добавка 0,005—0,001% желатины или 0,005% метилового красного; конц-ия I в пределах 10^{-2}—$6\cdot10^{-4}$ *M* ($E_{1/2}$ в этих условиях — 1,32 *в* насыщ. к. э.). Механизм полярографич. восстановления I: $(CH_3)_2C = CHCOCH_3 + 2H_2O + 2e \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2COCH_3 + 2OH^-$. Л. Яновская

14919. **Полярографическое изучение гентизиновой кислоты. Йирка, Крейчи** (Polarografická studie kyseliny gentisove. Jirka M., Krejčí E.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 653—655 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6 1637—1640 (нем.; рез. русск.)

Гентизиновая к-та (гидрохинонкарбоновая, 2,5-диоксибензойная) дает полярографич. анодную волну окисления, подобную волне гидрохинона, но расположенную приблизительно на 80 *мв* положительнее. В интервале pH5—10$E_{1/2}$ линейно зависит от pH, причем $dE_{1/2}/d$ pH = —60 *мв*. Обратимость электродного процесса подтверждена при помощи переключателя по Калоусеку (РЖХим, 1955, 45583; 1956, 16522). P. Zuman

14920. **О полярографической «обратимости» некоторых азо — гидразо-систем. Фоффани** (Sulla «reversibilità» polarografica di alcuni sistema azo-idrazo. Foffani Antonio), Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis. mat. e natur., 1956, **20**, № 6, 804—806 (итал.)

На основании анализа литературных данных автор считает, что на процессы окисления — восстановления азо— гидразо-систем на капельном Hg-электроде влияет не только соотношение между конц-ией протоногенного компонента буфера и конц-ией деполяризатора, но и стерич. расположение молекулы и системы, связанной с азогруппой. Л. Яновская

14921. **Полярографическое изучение изомерных роданоацетофенонов. Беллавита, Риччи, Феди** (Studio polarografico dei solfocianacetofenoni isomeri. Bellavita Vito, Ricci Adolfo, Fedi Nada), Ann. chimica, 1956, **46**, № 4, 283—295 (итал.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 511) изучено полярографич. поведение *о*-(I), *м*-(II) и *п*-роданацетофенона (III) в 10%-ном спирт. р-ре на фоне 0,1 н. LiCl и в буферных р-рах Бриттона — Робинсона при 25°. I дает волны восстановления, отвечающие CO-группе: при pH 12,55 (0,4 н. NaOH) — одну волну с $E_{1/2}$ = — 1,75 *в* (насыщ. к. э.); в области pH 1,8 — 12,55 — две волны. Волна восстановления группы SCN не наблюдается. На фоне 0,1 н. LiCl для двух волн $E_{1/2}$ равны — 1,22 и — 1,47 *в*. Отсутствие волны восстановления SCN нельзя объяснить образованием тиоиндоксильного кольца, что подтверждается полярографией тиоиндоксила в 10%-ном спирте на фоне 0,1 н. LiCl: наблюдаются две волны ($E_{1/2}$ — 1,30 *в*; — 1,78, *в*), $E_{1/2}$ которых зависят от pH. II дает две волны восстановления CO и небольшую третью волну, по-видимому, за счет восстановления SCN. На фоне 0,1 н. LiCl $E_{1/2}$ равен —0,98; —1,58; —1,80 *в*. III образует две волны восстановления CO и одну SCN; на фоне 0,1 н. LiCl $E_{1/2}$ —0,96; —1,41; —1,83 *в*. Все волны — диффузионные, их высота пропорциональна конц-ии I — III. Восстановление SCN (II и III) идет с присоединением 2 электронов. Легкость восстановления SCN уменьшается в порядке III < II < I, подавление восстановления SCN объясняется сильным влиянием в I радикала $—\overset{(-)}{C}O{=}CH_2$, образующегося на первой стадии восстановления CO-группы. Л. Яновская

14922. **О полярографии замещенных нитротиофенов. Тируфле, Шане** (Sur la polarographie des nitrothiophenes substitués. Tirouflet Jean, Chané Jean-Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 5, 500—502 (франц.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 77748) определены полярографич. инкременты для рядов 2-нитро-5-X-тиофена (I), 3-нитро-5-X-тиофена (II) и соответствующих *п*-X-нитробензолов (III) и *м*-X-нитробензолов (IV): $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (I) — $E_{1/2}$ (I, X = H); $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (III) — $E_{1/2}$ (III, X = H), $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (II) — $E_{1/2}$ (II, X = H) и $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (IV) — $E_{1/2}$ (IV, X = H). (X — CH_3, J, $CH(OCOCH_3)_2$, CH = NOH, C(CH_3) = NOH, COOH, $COCH_3$, CN, CHO, $COOC_2H_5$) $E_{1/2}$ определены в пределах pH 2—12 в 10%-ном спирте для 4-электронной волны восстановления группы NO_2; значения $\Delta E_{1/2}$ изменяются очень мало с pH. Между $\Delta E_{1/2}$ ряда тиофена и таковыми ряда бензола существует линейная зависимость; *r* (коэфф. корреляции) равны соответственно 1,01 и 0,975. Ур-ние Гамметта применимо в случае тиофенового ряда; значения σ имеют одинаковый порядок для обеих серий. На основании полученных результатов, используя $\Delta E_{1/2}$, мож-

но определять процентное содержание изомерных I и II (X — CHO, CH_3CO, CN и COOH) в смеси после нитрования соответствующих производных тиофена.
Л. Яновская

14923. Полярографическое исследование оксимов с целью выяснения полярографического поведения гидроксамовых кислот. Эстеруд, Прютс (Polarographic investigation of oximes as an indication of the polarographic behaviour of hydroxamic acids. Østerud Th., Prytz Milda), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 451—458 (англ.)

Изучалось полярографич. поведение этанальоксима $CH_3CH{=}N{-}OH$ (I), пропанальоксима (II), диоксима бутандиона-2,3 (III), салицилальдегидоксима (IV) и кетоксимбензоина (V) в буферных р-рах (pH 2,2 — 6,0). Все оксимы дают четкие необратимые волны. На волнах I — III при pH < 3, а на волнах IV и V при более высоких pH образуется максимум. Помимо основной волны I и III дают небольшую вторую волну, расположенную при более отрицательных E (при pH 5,4 — 6 для I и pH 3,7 — 5,4 для III). С ростом pH $E_{1/2}$ становятся более отрицательными. Так, $E_{1/2}$ первой волны I изменяется от —1,54 *в* при pH 2,2 до —1,63 *в* при pH 6; для второй волны I $E_{1/2} = -1{,}92$ *в* при pH 5,4. Для II $E_{1/2} = -1{,}50$ *в* при pH 2,2; для первой волны III $E_{1/2} = -1{,}08$ *в* при pH 2,2 и —1,38 *в* при pH 6; для второй волны $E_{1/2} = -1{,}57$ *в* при pH 3,7 и —1,52 *в* при pH 5,4. Для IV $E_{1/2} = -1{,}17$ *в* при pH 2,2. Для V $E_{1/2} = -1{,}07$ *в* при pH 2,2 и —1,22 *в* при pH 6. Авторы считают возможной для I—V автоионизацию по типу автоионизации гидроксиламина: $2NH_2OH \rightleftarrows NH_3OH^+ + NHOH^-$, и предполагают, что восстанавливается гидроксиламмониевая форма I—V, на что указывает снижение i_d с ростом pH. Наличие двух волн может быть связано с таутомерией или изомерией.
С. Жданов

14924. Полярографическое изучение мурексида. I. Рамая, Вишну (Polarographic studies of murexide. I. Ramaiah N. A., Vishnu), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 5, 297—305 (англ.)

NH_4-соль пурпурной к-ты (мурексид) (I) восстанавливается на фоне 0,1 н. KCl (с добавкой 0,5% желатины) полярографически необратимо, образуя одну волну с $E_{1/2}$ — 0,38 *в* (насыщ. к. э.); $E_{1/2}$ не зависит от конц-ии I, i_d изменяется линейно с конц-ией I.
Л. Яновская

14925. Полярографическое исследование циклических дисульфидов. Нюгорд, Шотте (Polarographic studies on cyclic disulphides. Nygård Bengt, Schotte Lennart), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 469—470 (англ.)

В буферном кислом р-ре *рац*-1, 2-дитиоландикарбоновая-3,4 к-та (I) дает хорошую обратимую 2-электронную волну; $E_{1/2} = -0{,}330$ *в* (насыщ. к. э.) при pH 2,2. В нейтр. среде волна сильно деформирована, а при более высоких pH совсем не появляется. *Рац*- и *мезо*-1,2-дитиандикарбоновая-3,6 к-та (II) дают необратимую волну только в кислых р-рах, $E_{1/2} = -0{,}75$ *в*. Аналогично поведение *рац*- и *мезо*-1,2-дитиепандикарбоновых 3,7 к-т (III); $E_{1/2} = -0{,}92$ *в*. Авторы считают, что эти волны соответствуют восстановлению Hg-комплексов, которые образуются на поверхности электрода при разрыве связи S — S, причем в II и III разрыв связи S—S происходит труднее, чем в I, что объясняется большей устойчивостью 6- или 7-членного кольца. Меркаптосоединения, соответствующие I, II и III, ведут себя сходным образом: в кислом и нейтр. р-рах они дают по две волны, $E_{1/2}$ которых зависят от pH.
С. Жданов

14926. Изучение тиамин-тиолов и тиамин-дисульфидов (II). Полярографические каталитические волны тиаминдисульфида и некоторых родственных соединений. Яманоути (SH, SS 型ビタミン B_1 に關する研究・II. Thiamine disulfide および諸關係化合物の Polarograph 的觸媒波について. 山內逸郎), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1954, **7**, № 3, 251—256 (япон.)

В продолжение работы (часть I, Vitamins, 1948, **1**, 199) изучено полярографич. поведение тиазолов, меркаптосоединений и дисульфидов на фоне 1 *M* NH_4Cl + 1 *M* NH_4OH в присутствии $3{,}3 \cdot 10^{-3}$—$3{,}3 \cdot 10^{-4}$ *M* $CoCl_2$. В этих условиях йодметилат 4-метил-3-β-оксиэтилтиазола, йодэтилат 4-метилтиазола, йодэтилат, 4,5-диметилтиазола и йодметилат 2,4-диметилтиазола, подобно витамину B_1, образуют каталитич. волны как в щел., так и в кислом р-ре; после окисления этих в-в йодом в присутствии NaOH каталитич. волны не образуются. Йодметилат бензотиазола дает каталитич. волну только в кислой среде. Йодметилат 2,4-диметилоксазола не образует каталитич. волн в этих условиях. Каталитич. волны дают в щел. среде: γ-ацето-γ-меркаптопропилацетат (также в кислой среде); ди-(α-ацето-γ-ацетоксипропил-α)-дисульфид; этиловый эфир тиогликолевой к-ты; дикарбэтокси-метилдисульфид; тиосалициловая к-та (в 20%-ном метаноле); тиоацетамид, 2-меркаптобензтиазол (в 60%-ном диоксане); тетраметилтиурамдисульфид (в 60%-ном диоксане, также в кислой среде); дибензотиазолил-2-дисульфид (в 60%-ном диоксане); дибензооксазолил-2-дисульфид (в 60%-ном диоксане); 2,2′-диаминодифенилдисульфид (в 60%-ном метаноле); 2,2′-динитро-4,4′-ди-(диметиламино)-дифенилдисульфид (в 60%-ном диоксане, также в кислой среде); последние два в-ва дают по две волны.
Л. Яновская

14927. Полярографическое исследование некоторых металлоорганических соединений. Сайкина М. К., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 2, 129—186

Исследовано полярографич. поведение некоторых металлоорганич. соединений Sb, Pb и Sn с целью изучения влияния числа органич. радикалов и аниона на потенциал (E) восстановления (B). $(CH_3)_4Sn$, $(C_2H_5)_4Sn$, $(C_6H_5)_4Sn$, $(C_2H_5)_4Pb$, $(C_6H_5)_3Bi$ и $(C_6H_5)_3As$ не восстанавливаются в избранных условиях (40%-ный спирт; 6 н. HCl; 1 н. NaOH; 1 н. NH_4OH и буферные р-ры в интервале pH 1—12,06). $(C_2H_5)_3SnCl$ и $(CH_3)_3SnCl$ образуют по две волны; при pH 1 i_d второй волны линейно возрастает с конц-ией. $(C_6H_5)_3SnCl$ и $(C_6H_5CH_2)_3SnCl$ дают при pH 3,72 одну волну, $E_{1/2}$ равны соответственно — 1,115 *в* (насыщ. к. э.) и —0,985 *в*. $(C_2H_5)_3PbCl$, $(н\text{-}C_3H_7)_3PbCl$ и $(н\text{-}C_4H_9)_3PbCl$, при pH 1 дают по одной волне ($E_{1/2}$ соответственно — 0,75, — 0,655 и —0,645 *в*), в нейтр. и щел. среде — по две волны, $E_{1/2}$ которых сдвигается в отрицательную сторону с ростом pH. $(C_6H_5)_3PbCl$ плохо растворим, при pH 1 $E_{1/2} = -1{,}060$ *в*. $(C_6H_5)_2BiJ$ восстанавливается в 1 н. HCl, $E_{1/2} = -0{,}166$ *в*. $(C_2H_5)_2SnCl_2$, $(C_2H_5)_2SnBr_2$ и $(C_2H_5)_2SnJ_2$ дают по две волны, причем в щел. среде B происходит при более отрицательных E, чем в кислой. При pH 1 i_d первой волны пропорционален конц-ии; i_d второй волны пропорционален конц-ии в щел. среде. В кислой среде (6 н. HCl) $(CH_3)_2SnCl_2$ и $(CH_3)_2SnJ_2$ образуют по две нечеткие волны. В щел. среде образуется одна хорошо воспроизводимая волна, $E_{1/2}$ равны соответственно —1,43 и —1,400 *в*, i_d пропорциональны конц-ии. $(н\text{-}C_3H_7)_2SnCl_2$ и $(н\text{-}C_4H_9)_2SnCl_2$ дают по две волны, с возрастанием pH $E_{1/2}$ сдвигаются в отрицательную сторону; при pH 1 i_d пропорционален конц-ии; при pH 1 $E_{1/2}$ равны соответственно — 0,610, —0,825 *в* и —0,585, —0,765 *в*. На основании кулонометрич. исследования B $(R)_2SnГ_2$ показано, что в кислом р-ре в первой стадии

В затрачивается 2 электрона ($R_2Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows R_2Sn$); природа электронного процесса, соответствующего второй волне, не выяснена. $(C_2H_5)_2PbCl$ дает в кислой среде с pH 1 две волны, при pH 7 обе волны достаточно четки. $(CH_3)_3SbBr_2$ и $(CH_3)_3SbCl_2$ дают по одной волне; в 1 н. HCl i_d $(CH_3)_3SbBr_2$ пропорционален конц-ии. С возрастанием pH В $(CH_3)_3SbBr_2$ затрудняется. В 0,2 н. KCl (40% спирта) и 1 н. NH_4OH (40% спирта) i_d $(CH_3)_3SbBr_2$ также линейно зависит от конц-ии; $E_{1/2}$ равны −0,78 *в* (в 1 н. HCl), —0,76 *в* (при pH 1) и —1,24 *в* (1 н. NH_4OH). В кислой среде $C_6H_5SbCl_2$ дает одну нечеткую волну, в 1 н. NaOH — также одну волну с $E_{1/2}$ −1,240 *в*, i_d не пропорционален конц-ии. Для всех изученных в-в наряду с $E_{1/2}$ определены E, В по методу касательной, проведенной к началу кривой под углом 45°. E восстановления и $E_{1/2}$ сопоставлены с величинами дипольных моментов по литературным данным; с возрастанием полярности молекулы E В становится более положительным. Смещение E В в отрицательную сторону при увеличении pH для $R_2MГ_2$ и $R_3MГ$ на первой стадии В объяснено комплексообразованием; для $RMГ_3$ возможно также участие H^+-ионов. Путем сравнения $E_{1/2}$ в кислой и щел. средах показано, что прочность комплексных металлоорганич. ионов убывает с увеличением числа органич. радикалов; понижение прочности комплексного иона для разных органич. радикалов возрастает в ряду $C_6H_5 < CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7 < C_4H_9$. Разработаны методики амперометрич. определения Р в органич. фосфатах и As в органич. арсенатах титрованием железоаммонийными квасцами и Sb в эфирах сурьмянистой к-ты титрованием Na_2S в кислом р-ре.

Л. Яновская

14928. **Полярография алкалоидов. XXI. Еще к вопросу о строении протопина и родственных веществ. Славик, Славикова, Прейнингер, Шантавый** (Polarografie alkaloidů, XXI. Ještě k otázce konstituce protopinu a látek jemu příbuzných. Slavík J., Slavíková L., Preininger V., Šantavý F.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 656—659 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 1058—1062 (нем.; рез. русск.)

Протопин (I), подобно ранее изученному криптопину (Hobza J., Šantavý, F., Čas. čes. lékařů, 1949, 62, 86), подвергается полярографич. восстановлению в области средних значений pH. Кинетич. ток сперва возрастает с увеличением pH вплоть до pH 8, а затем падает, подобно тому, как это наблюдалось у кислотно-щел. катализируемых кинетич. токов. Характер полярографич. кривой с максимумом, не сопровождаемым вихревым движением, подобен характеру кривых для некоторых кинетич. токов. По мнению авторов, процессом, определяющим скорость р-ции, является образование соединения с кетогруппой, сопряженной с двойной связью в 10-членном кольце. Ни бициклич. соединение, ни псевдооснование не являются полярографически активными. О восстанавливаемости кетоформы I свидетельствует также восстановление йодометилата I. Это соединение, которое не может образовывать бициклич. соединение или псевдооснование, восстанавливается во всем изученном интервале pH (2,50—10,05), давая одну, хорошо развитую 2-электронную волну диффузионного характера, $E_{1/2}$ которой приблизительно на 200 *мв* более положителен, чем E восстановления I. Сообщ. XX, РЖХим, 1956, 512.

P. Zuman

14929 Д. **Изучение концентрационной поляризации при электрохимическом растворении и выделении металлов рефрактографическим методом. Грабова Е. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н. Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1956

См. также: Электроосаждение металлов 16240. Коррозия 17846, 17847, 17884. Полярография 14781, 15796, 15888, 15928; 4545Бх. Хим. источники тока 16213, 16216, 17493. Электропроводность 14686, 14706, 14710, 14715. Методика электрохим. измерений 14756, 16012. Газовая электрохимия 15232. Др. вопр. 14810, 15061, 15689, 17539

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

14930. **Температурная зависимость поверхностной энергии жидкостей. Вольф** (Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten. Wolf K. L.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 6, 326—331 (нем.)

Полная уд. поверхностная энергия жидкости Σ для расплавленных солей, металлов и жиров не меняется в широком интервале т-р; лишь вблизи крит. т-ры Σ резко уменьшается до 0. У органич. жидкостей Σ несколько меняется с т-рой, проходя через пологий максимум. Полная молярная поверхностная энергия $\Sigma_M = \Sigma \cdot F_M$, где $F_M = V_M^{2/3} N_L^{1/3}$ — молярная поверхность, V_M — молярный объем, N_L — число Авогадро, линейно растет с T, проходит через максимум и скачкообразно уменьшается при крит. т-ре. Для расплавов солей, металлов и жиров соблюдается выведенное автором соотношение между температурным коэфф. Σ_M и коэфф. объемного расширения жидкости α: $d\Sigma_M/\Sigma_M \cdot dT = (^2/_3)\alpha$ (1). Величина $(^2/_3)\alpha$ представляет собой коэфф. расширения поверхности; соблюдение ур-ния (1) указывает на то, что соответствующие жидкости построены из молекул, обладающих шаровой симметрией, и рост Σ_M с т-рой обусловлен лишь увеличением F_M. Для органич. в-в (бензол, эфир, метилацетат, этилацетат, диметиланилин, уксусная к-та, этанол) выведена более сложная зависимость: $(d\Sigma_M/dT - F_M \cdot d\Sigma/dT) / \Sigma_M = (^2/_3)\alpha$ (2). В этом случае в поверхностном слое происходит определенная ориентация молекул.

И. Слоним

14931. **Энергетические условия при растекании больших капель. Банков** (The contortional energy requirement in the spreading of large drops. Bankoff S. G.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 952—955 (англ.)

На основании общих соотношений капиллярной теории выведено ур-ние поверхности полубесконечного цилиндрич. слоя жидкости, растекающегося по твердой плоской подкладке. Рассчитано изменение свободной энергии при обратимом натекании слоя на наклонный барьер. Фактически это натекание происходит необратимо, но затрата энергии меньше рассчитанной, поскольку промежуточные динамич. изменения формы поверхности ограничиваются частью слоя, близкой к периметру смачивания. Гистерезис краевого угла смачивания (θ) при растекании по шероховатой поверхности зависит от угла наклона φ шероховатостей к направлению растекания: $\theta_н = \theta_р + \varphi$ (1), где $\theta_н$ — наступающий θ, $\theta_р$ — равновесное значение θ, принятое равным отступающему θ, а на полусумме отступающего и наступающего, как обычно делается. Ф-ла (1) сопоставлена с эксперим. данными по θ на гладкой и шероховатой поверхностях парафина при смачивании водой, 3*М* водн. р-ром $CaCl_2$, глицерином, гликолем, метанолом и метилцеллосольвом.

А. Кошевник

14932. Изучение поверхностного натяжения амальгам щелочных металлов. Пугачевич П. П., Тимофеевичева О. А., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1387—1393

Описан комбинированный прибор, позволяющий получать разб. амальгамы щел. металлов и затем измерять их поверхностное натяжение σ методом максим. давления в капле. Измерено σ амальгам Na, K и Cs при конц-иях $5\cdot10^{-8}$ — 0,6 вес. % и т-ре 20—350°. Подтверждена применимость к этим амальгамам теории В. К. Семенченко. Зависимость σ амальгам от молярной доли N_1 растворенного металла выражается ур-нием М. А. Решетникова (Изв. сектора физ.-химич. анализа, 1949, 19, 165): $\sigma = \sigma_{Hg} + (AN_1 + BN_1^2)/(1 + CN_1 + DN_1^2)$, где σ_{Hg} — поверхностное натяжение чистой ртути, A, B, C и D — эмпирич. константы. Максим. значение адсорбции и предельная поверхностная активность $G_0 = (-\partial\sigma/\partial N_1)_{N_1=0}$ исследованных металлов убывают в последовательности: Cs — K — Na. В этой же последовательности возрастают конц-ии металлов, соответствующие максим. значениям адсорбции. А. Кошевник

14933. О некоторых свойствах поверхностноактивных металлов. Покровский Н. Л., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1383—1386

Измерено при т-ре 250—550° поверхностное натяжение (σ) р-ров Te в жидком Sn (конц-ия 0,004—0,04 ат. %). Обнаружена значительная поверхностная активность Te (~40 *дн/см* при конц-ии 0,02%), убывающая с ростом т-ры и соизмеримая с поверхностной активностью Na, растворенного в Sn. Отмечено повышение σ р-ра Te в Sn с ростом т-ры, сменяющееся при более высоких т-рах понижением. По величине поверхностной активности в Sn вычислена адсорбция Te и Na и построены изотермы состояния адсорбционного слоя при 300°. Показано, что состояние слоя Te описывается ур-нием 2-мерного идеального газа, а в слое Na действуют силы отталкивания, возрастающие с увеличением адсорбции Na и обуславливающие отклонение от упомянутого ур-ния. А. Кошевник

14934. Природа адгезии. Рейнхарт (Nature of adhesion. Reinhart Frank W.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 3, 128—132 (англ.)

14935. Сравнительное изучение денатурации пепсина в растворе и в поверхностном слое. II. Денатурация пепсина в поверхностном слое. Дьё (Etude comparée de la dénaturation de la pepsine en solution et en surface. II. Dénaturation de la pepsine en surface. Dieu Hectar A.), Bull. Soc. chim. belges., 1956, **65**, № 7-8, 740—752 (франц.; рез. англ.)

Измерено поверхностное давление π в монослоях пепсина (I), растворенного при pH 5,5 и нанесенного на водн. р-р HCl (pH 2). При очень малых π (0,0005—0,02 *дн/см*) мол. вес M I в пленках равен 34 800, а «газовая площадь», т. е. значение площади на 1 *мг* A, получаемое экстраполяцией прямолинейного графика ($1/\pi A$, $1/A$) к $1/\pi A = 0$, равна $a = 1{,}91$ *м²/мг*. При более высоких π (0,02—0,6 *дн/см*) $M = 38\,000$, а a падает до 0,71 *м²/мг*. Эти же величины определялись в функции pH р-ра I (не смешивать с pH подложки), наслоенного на HCl или 5%-ный $(NH_4)_2SO_4$. Между pH 6 и 7 наблюдаются те же большие изменения M, что и в р-ре (часть I, РЖХим, 1957, 617). Эти изменения более выражены в случае субстрата HCl ($M \to 130\,000$). Изменения a также значительны, хотя и носят менее определенный характер (монотонный рост с pH на $(NH_4)_2SO_4$ и прохождение через минимум вблизи pH 7,5 на HCl). Автор полагает, что наблюдаемое возрастание M обусловлено не просто денатурацией с агрегацией, а сильным набуханием молекул I при более щел. pH, что приводит к неверному определению истинной поверхностной конц-ии I. Далее подробно описана техника собирания пленок с последующими определениями ферментативной активности гидродинамич. характеристик I (седиментационный коэф. s и характеристич. вязкость $[\eta]$). При давл. < 0,6 *дн/см* всякая ферментативная активность пропадает, а s падает до 1,37 ед. Сведберга (ср. ч. I); $[\eta]$, напротив, возрастает до 0,111—0,136 (100 *мл/г*). Иными словами, процесс образования монослоя уже сам по себе ведет к необратимой денатурации I. С. Френкель

14936. Адсорбция газов на поверхности германия. Ло (The adsorption of gases on a germanium surface. Law J. T.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 6, 543—549 (англ.)

В интервале 10^{-8}—10^{-4} *мм* рт. ст. измерены изотермы адсорбции (А) H_2, N_2, CO и CO_2 при 77 (кроме CO_2), 195 и 300°K на чистой поверхности Ge, полученной прогревом Ge в вакууме 10^{-9}—10^{-10} *мм* почти до т-ры плавления (937°). Образец Ge 2×2×100 *мм*, вырезанный из монокристалла, предварительно травился смесью 25 ч. конц. HNO_3 + 15 ч. 48%-ной H_2F_2 + +0,3 ч. Br_2. В отличие от прежних измерений (РЖХим, 1955, 23388, 48622) давление определялось ионизационным манометром. Подробно проанализированы различные методы очистки поверхности Ge. Все изотермы подчиняются ур-нию Фрейндлиха; их обратимость и значения вычисленных по ним теплот А указывают на физ. А N_2, CO и CO_2; в случае H_2 с ростом т-ры на физ. А накладывается хемосорбция, что должно сказываться на электрич. свойствах Ge. Сделан вывод с подвижной А N_2, CO и CO_2 на весьма неоднородной поверхности Ge. Измеренная по БЭТ поверхность (S) Ge в 1,3 раза больше, чем геометрическая S. А H_2 и CO_2 согласуется с прежними измерениями; А CO гораздо меньше, чем в прежней работе, результаты которой менее точны из-за несовершенства очистки поверхности Ge и применения масс-спектрометра для измерения давления. З. Высоцкий

14937. Адсорбция газов на поверхности кремния. Ло, Франсуа (Adsorption of gases on a silicon surface. Law J. T., Francois E. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 353—358 (англ.)

При 300° K и давл. 10^{-7}—10^{-4} *мм* рт. ст. измерена адсорбция (А) N_2, Ar, H_2, CO, CO_2, O_2 и H_2O на стержне 2×2×100 *мм*, вырезанном из монокристалла Si (I) *n*-типа (методику и аналогичные результаты для Ge см. РЖХим, 1955, 23388, 48622 и пред. реф.). N_2 и Ar при $p < 10^{-4}$ *мм* не адсорбируются и не реагируют с I; экспериментально определенный коэфф. аккомодации H_2 и CO $\alpha \approx 10^{-5}$, хотя, по мнению авторов, он занижен из-за неполного охлаждения I перед началом А. Изотермы А H_2 и CO необратимы по давлению, что указывает на более сильное взаимодействие, чем при ван-дер-ваальсовой А. При $p < 10^{-4}$ *мм* А CO_2 на I нет; при $T \geqslant 800°$ CO_2 реагирует с I, образуя CO, а на поверхности I — SiO или SiO_2. O_2 в первом слое хемосорбируется с $\alpha \approx 0{,}6$ и теплотой адсорбции (вычислена по ф-ле Паулинга) 173 *ккал/моль* (для Ge 170 *ккал/моль*); с ростом степени заполнения (θ) α резко убывает, при $\theta > 4$ $\alpha < 10^{-3}$. А CO_2 на I меньше, чем O_2; при $T \geqslant 600°$ H_2O реагирует с I, образуя H_2 и SiO (SiO_2). З. Высоцкий

14938. Поглощение газов титаном. Стаут, Гиббонс (Gettering of gas by titanium. Stout Virgil L., Gibbons Martin D.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 12, 1488—1492 (англ.)

В интервале 25—1200° объемным методом и по привесу образца Ti, рентгенографич. анализом продуктов хемосорбции (ХС) и масс-спектрометрич. определением остаточных газов изучены геттерные свойства Ti по отношению к O_2, N_2, CO_2, H_2, CH_4, H_2O и воздуху. Выше 700° давление $(P)O_2$ (при малых θ), N_2 и CO_2 над Ti линейно изменяется со временем t; при ХС CO_2 выделяется CO. Предложен механизм ХС с лимитирующей стадией — преодолением потенциального барьера на поверхности

Ti; после ХС больших кол-в O_2 лимитирующей стадией становится диффузия газа из объема. Скорость поглощения dP/dt быстро растет с т-рой. В случае N_2 на кривой $[\lg(dP/dt), 1/T]$ при $\sim 980°$ наблюдается излом, объясняемый фазовым превращением Ti. O_2 поглощается быстрее, чем N_2 и CO_2, а N_2 — в большем кол-ве (~ 90 ат. %), чем O_2 и CO_2. Ti, поглотивший много N_2, O_2 и CO_2, становится хрупким и в нем рентгенографически обнаруживаются TiN, TiO и TiC, устойчивые при нагревании. В отличие от прежних исследований, в которых до 300° (по-видимому, из-за неполной очистки поверхности Ti от TiO) не обнаружено ХС H_2, найдено, что Ti поглощает H_2 в интервале 25—400° с коэфф. аккомодации $1{,}6 \cdot 10^{-5}$, причем ХС H_2 почти не зависит от т-ры; при высоких т-рах Ti десорбирует H_2 (и только H_2). H_2O и CH_4 хорошо поглощаются как при низких, так и при высоких т-рах, но при $\sim 1200°$ из-за распада CH_4 и десорбции H_2 P в приборе резко растет. Сделан общий вывод о хороших геттерных свойствах Ti. З. Высоцкий

14939. Метод быстрого и точного измерения адсорбции криптона и удельной поверхности грубых частиц. **Розенберг** (Rapid, precise measurements of krypton adsorption and the surface area of coarse particles. Rosenberg Arthur J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 2929—2934 (англ.)

Разработан и подробно описан новый объемный вариант метода БЭТ для быстрого (по 3—4 точкам изотермы за ~ 3 часа) и точного определения уд. поверхности S твердых тел с малой S (50 *см²/г* определяются с точностью $\sim 1\%$) с помощью адсорбции (А) Kr при 78° K и P/P_S 0,07—0,20 ($P \approx 190$—550 μ рт. ст.). Для измерения P применен термистор, позволяющий в интервале 50—1200 μ (область резкой зависимости теплопроводности Kr от P) измерять P с точностью $\sim 0{,}1\%$. С целью проверки метода измерены изотермы А Kr на свежеобразованной в вакууме поверхности кристаллич. очищ. зонной плавкой Ge и после А на ней монослоя кислорода: поверхность взятого образца, вычисленная по БЭТ, равна $286{,}5 \pm 0{,}6$ и $280{,}6 \pm 1{,}1$ *см²/г*, соответственно, т. е. изменение хим. природы поверхности Ge почти не изменяет S. На 30 *г* мелкого порошка Ge с $S = 14\,000$ *см²/г* измерены изотермы А Kr и N_2, из которых вычислена площадь на 1 молекулу Kr $\sigma_{Kr} = 19{,}4 \pm 0{,}2$ A² (для σ_{N_2} принято обычное значение 15,4 A²). З. Высоцкий

14940. Определение удельной поверхности пористых тел по изотермам адсорбции паров воды. **Пури, Шарма** (Determination of surface areas of porous solids from their water adsorption isotherms. Puri Balwant Rai, Sharma Lekh Raj), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 4, B178—B182 (англ.)

Вакуумным эксикаторным методом при 25° сняты изотермы адсорбции паров H_2O на 12 различных почвах из штата Пенджаб, 2 силикагелях (СГ), 5 алюмогелях, 4 феррогелях, 4 хромогелях, геле гидроокиси олова и углях из сахара, сосновой древесины (СУ), стеблей хлопчатника и скорлупы кокосовых орехов. Из изотерм вычислены уд. поверхности S по ур-ниям БЭТ, Гаркинса — Джуры, Гарвея и Орчистона ($S = 18{,}06X/(0{,}337 - \lg\lg p_S/p)$, где X — кол-во адсорбированной H_2O на 100 *г* адсорбента). Для почв S вычислялась также по данным седиментационного анализа. Для всех адсорбентов значения S, вычисленные различными методами, удовлетворительно согласуются; S, вычисленные по снятым для СГ и СУ изотермам низкотемпературной адсорбции N_2, совпадают с S по изотермам H_2O. Это, по мнению авторов, позволяет быстро и удобно находить S пористых тел различной хим. природы по ф-ле Орчистона, для которой нужна только одна точка на изотерме адсорбции H_2O при 25°. Теплоты адсорбции, вычисленные по константам ур-ния БЭТ, свидетельствуют о физ. адсорбции H_2O. З. Высоцкий

14941. Спектр адсорбции азота на вольфраме. **Эрлих, Хикмотт** (Adsorption spectrum of nitrogen on tungsten. Ehrlich Gert, Hickmott T. W.), Nature, 1956, **177**, № 4518, 1045—1046 (англ.)

В дополнение к открытым ранее (РЖХим, 1956, 28665, 71333) α-, β- и γ-состояниям азота (I), адсорбированного на W, обнаружено четвертое, δ-состояние; уточнены температурные пределы десорбции I с поверхности для всех 4 состояний: 300—500, 1400—1900; 140—250 и 100—140° K для α-, β-, γ- и δ-состояния соответственно. Теплота десорбции I из β-состояния равна ~ 85 *ккал/моль*, из α-состояния гораздо меньше, а для γ- и δ-состояний находится в пределах обычных теплот физ. адсорбции. Предварительными опытами показано, что при 80° K нет заметного обмена между γ- и β-состояниями, в то время как переход I из δ-состояния в другие, и наоборот, возможен (см. также РЖХим, 1956, 3569). З. Высоцкий

14942. Изменение электропроводности ZnO, ZnO·Cr_2O_3 и ZnO·MoO_3, вызванное хемосорбцией водорода. **Кубокава, Тояма** (The electrical conductivity change caused by the chemisorption of hydrogen on ZnO, ZnO·Cr_2O_3 and ZnO·MoO_3. Kubokawa Yutaka, Toyama Osamu), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 833—836 (англ.)

Параллельным измерением (в интервале 0—300°) электропроводности κ таблетированных образцов ZnO (исходной — из оксалата, спекавшейся и полученной сублимированием Zn с последующим окислением), ZnO, промотированной 1 мол. % Al_2O_3 и 1 мол. % Li_2O, ZnO·Cr_2O_3 и ZnO·MoO_3 и хемосорбции (ХС) водорода (I) (начальное давление H_2 30—65 *мм* рт. ст.) обнаружено 2 типа ХС I в разных температурных интервалах. ХС при более низкой т-ре протекает с меньшей энергией активации E и не сказывается на κ; ХС второго типа начинается при некоторой характерной для данного адсорбента т-ре, при которой одновременно начинает увеличиваться κ. Вычисленная с помощью ур-ния Зельдовича E для ХС I на ZnO·MoO_3 равна 28 *ккал/моль*, а E, вычисленная для всех адсорбентов по кинетике изменения κ при разных т-рах, равна в среднем 25 *ккал/моль* и не изменяется с давлением в интервале 10—40 *мм* рт. ст. З. Высоцкий

14943. Поверхностное химическое соединение кремнезема с метанолом и его фотодиссоциация. **Курбатов Л. Н.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1062—1066 (рез. англ.)

Методом фракционной десорбции и измерения (в газовой фазе) радиоактивности десорбированных фракций продуктов взаимодействия $C^{14}H_3OH$ с аэрогелем кремневой к-ты подтверждено, что выше 300° CH_3OH образует прочное хим. соединение с кремнеземом. Спец. опытами показано, что это соединение разлагается при освещении УФ-светом с выделением газообразных продуктов. Этим, по мнению автора, опровергается взгляд, что малая скорость десорбции газов пористыми телами вызывается диффузионным торможением в порах молекулярных размеров. З. Высоцкий

14944. Реакции угля с соединениями серы. Часть 4. Адсорбция газообразных серы и сероуглерода на активном угле. **Сайкс, Уайт** (The reactions of carbon with sulphur compounds. Part 4. Adsorption of gaseous sulphur and carbon disulphide by charcoal. Sykes K. W., White P.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 5, 660—671 (англ.)

На спец. приборе в интервалах 10^{-4}—10^{-2} *мм* рт. ст. и 627—927° измерены скорость и изотермы адсорбции (А) паров серы (I) и сероуглерода (II) на активном

угле (АУ) из скорлупы кокосовых орехов с уд. поверхностью $S = 856$ *м²/г*, суммарным объемом пор $V = 0{,}45$ *см³/г* и средним радиусом пор $\bar{r} = 10{,}5$ А и на окисленном (ОУ) образце АУ с $S = 1400$ *м²/г*, $V = 0{,}79$ *см³/г* и $\bar{r} = 11{,}3$ А. А I сопровождается выделением II, и наоборот, причем при низких давлениях прочнее адсорбируется I, а при высоких — II. Предложена схема хемосорбции I и II на АУ и ОУ, на поверхности которых I и II, реагируя с углем, могут взаимно превращаться один в другой. А I (десорбция II и наоборот) на гранулах АУ и ОУ диам. 0,21 *см* протекает гораздо медленнее, чем на гранулах диам. 0,0273 *см*, что указывает на значительную роль диффузионного торможения в этих процессах. Части 2 и 3 см. РЖХим, 1954, 49627, 49628. З. Высоцкий

14945. Адсорбция радона в пористых осадочных слоях грунта. Вучич (Атсорпциjа радона у порозним седиментним слоjевима терена. Вучић Властимир М.), Весн. Друштва Матем. и физ. Нар. Реп. Србjе, 1955, **7**, № 3—4, 233—242 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Изучена адсорбция Rn из воздуха при конц-ии 10^{-19}—10^{-18} *г-атом* в 1 *см³* на пористом грунте (Г), состоящем из осадочных слоев карбоната (травертина). Показано, что адсорбция идет преимущественно на колл. SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3; зависимость адсорбции от конц-ии Rn описывается изотермой Ленгмюра. Из-за содержания в Г влаги адсорбция сравнительно мала, коэфф. распределения Rn между Г и газом не превышает 3. Так как к тому же содержание адсорбента в Г невелико, адсорбция мало влияет на конц-ию свободного Rn в газах. Для приближенного определения конц-ии Rn в Г можно поэтому пользоваться простым и надежным измерением конц-ии Rn в газовой фазе. И. Слоним

14946. Сравнение изотерм адсорбции из газовых смесей. Пары легких углеводородов на активном угле. Этерингтон, Хейни, Хербст, Шилайн (Adsorption phase equilibrium correlations. Light-hydrocarbon vapors on activated charcoal. Etherington Lewis D., Haney Roy E. D., Herbst Walter A., Scheeline Harold W.), A. I. Ch E. Journal, 1956, **2**, № 1, 65—70 (англ.)

С целью получения данных, необходимых для расчета адсорбционных колонн, работающих по новому методу многоступенчатого разделения углеводородов (I) отходящих газов нефтеперегонных з-дов в кипящем слое пылевидного активного угля (АУ), в интервалах 25—80° и 0—7 *атм* измерены изотермы адсорбции (А) чистых насыщ. и непредельных I C_1—C_4 и А из двойных и тройных систем этих I на АУ из скорлупы кокосовых орехов и на идентичном по адсорбционным свойствам АУ, приготовленном из нефти. Механизм и теория этого метода разделения аналогичны фракционной перегонке. Авторы исходят из предположений что: 1) упаковка молекул I в адсорбционном слое при сверхкрит. т-рах не отличается от упаковки в обычной жидкости; 2) экстраполированные по ур-нию Клаузиуса — Клапейрона в сверхкрит. область значения давления удовлетворяют адсорбционному ур-нию Поляни. Учитывая далее, что молярные объемы I C_1—C_4 мало различаются, а их отношение незначительно изменяется с т-рой, авторы с помощью видоизмененного ур-ния Дубинина (Докл. АН СССР, 1946, 54, № 8, 701; 1947, 55, № 2, 137) по эксперим. (аффинным) изотермам А изученных I при 25° вычислили совпавшие с опытом изотермы А для 49 и 80°. Показано, что коэфф. аффинности α изотерм (для C_2H_4 принято $\alpha = 1$) в случае А изсмесей сохраняют свои значения; аналогичные соотношения соблюдаются для относительной летучести компонентов. По изотермам вычислены приблизительные теплоты А. Измерена А паров H_2O при 260°. Найдено, что в интервале 0—7 *атм* А имеющихся в газовых смесях H_2, N_2 и CO ничтожна по сравнению с А I. Полученные данные, представленные в виде графиков, таблицы и комбинированной номограммы, позволяют вычислять А каждого I из сложных смесей при т-рах до 120° и 17,5 *атм*; даны примеры расчетов. З. Высоцкий

14947. Влияние полярности адсорбата на увеличение объема адсорбента при адсорбции. Йейтс (The influence of the polar nature of the adsorbate on adsorption expansion. Yates D. J. C.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 543—549 (англ.)

Измерено изменение объема пористого стекла (ПС) при физ. адсорбции (А) на нем CO_2 при 195°K и CO, H_2 и Ne при 79 и 90°K; вычислены изостерич. теплоты А и двумерное давление адсорбата в зависимости от степени заполнения θ (методику измерений и расчетов и аналогичные результаты для Ar, N_2, O_2 и Kr см. РЖХим, 1955, 16060). При А неполярных O_2, H_2, Kr, Ar и Ne с ростом θ наблюдается непрерывное расширение ПС; в случае N_2, CO_2, обладающих квадрупольными моментами, расширение ПС при $\theta < 0{,}6$ значительно меньше; при А полярной CO, а также (предварительные результаты) SO_2 и NH_3 вначале (для CO при $0 < \theta < 0{,}3$) происходит сильное сжатие ПС, сменяющееся с ростом θ расширением. Сделан вывод, что представление об инертности адсорбента при физ. А, широко применявшееся в теоретич. и эксперим. исследованиях, неверно. З. Высоцкий

14948. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел (Совещание в Ленинграде). Лукьянович В. М., Вестн. АН СССР, 1956, № 9, 101—103

14949. Экспериментальное исследование структуры таблетированной окиси алюминия. Венке (Versuche zur Gefügeuntersuchung von Tonerdepillen. Wencke K.), J. prakt. Chem., 1956, **3**, № 3-4, 183—195 (нем.)

Изучена текстура прессованных таблеток пористого глинозема (I), состоящего в основном из γ-Al_2O_3 и применяющегося в качестве носителя для катализаторов. Уд. поверхность *S*, определенная методом БЭТ по адсорбции *н*-C_4H_{10} при 0°, равна ~ 250 *м²/г*; *S* в *м²/г* и распределение пор по радиусам не зависят от давления разрушения *P* таблеток (100—530 *кг/см²*), связанного с давлением при их прессовании; *S* в *м²/см³* растет с ростом *P*, так как при этом увеличивается объемная плотность I. Уд. поверхность *S'* и средний радиус $\bar{r}$ сквозных макропор и диаметр *d* кристаллитов I определены измерением газопроницаемости; $S' \approx 1$-10 *м²/г*, $\bar{r} \approx 10^{-5}$ *см* (при $\bar{r} > 10^{-5}$ *см* применявшийся метод не надежен), $d \approx 10^{-5}$ *см*. Показано, что *S'* растет, а *d* уменьшается с ростом *P*. З. Высоцкий

14950. Влияние природы поверхности на сорбционные свойства силикагелей. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Свинцова Л. Г., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 871—874

Измерены изотермы адсорбции (А) CH_3OH и C_6H_6 на силикагелях (СГ) различной текстуры, поверхность которых гидрофобизовалась обработкой СГ р-ром SiF_4 в абс. спирте; результаты сравнены с адсорбцией на обычных гидрофильных СГ. Скорость А на фторированных СГ (ФСГ) меньше, чем на обычных СГ. При А CH_3OH и C_6H_6 на ФСГ в области заполнения монослоя величина А резко уменьшается, а в области капиллярной конденсации не отличается от А на обычных СГ аналогичной текстуры. Изотерма А C_6H_6 на мелкопористом ФСГ имеет большую гистерезисную петлю. Высказано предположение, что первичная А на ФСГ происходит преимущественно за счет Н-связей между молекулами адсорбата и OH-группами поверхности ФСГ, не замещенными ионами F при фторировании.

А CCl_4 и C_7H_{16} на ФСГ протекает так же, как А CH_3OH и C_6H_6. Сделан вывод, что поверхность ФСГ весьма инертна не только к полярным, но и к неполярным в-вам, А которых обусловлена в основном дисперсионными силами. З. Высоцкий

14951. **Рентгенографическое исследование абсорбции углеводородов монтмориллонитовыми глинами. 1. Механизм абсорбции некоторых ароматических углеводородов. Исмаилзаде И. Г.,** Азэрб ССР элмлэр Акад. хэбэрлэри, Изв. АН АзербССР, 1956, № 7, 17—21 (рез. азерб.)

При абсорбции монтмориллонитом (ханларской глиной) бензола, толуола и *n*-ксилола измеренное рентгенографич. методом межплоскостное расстояние d_{001} увеличивается примерно одинаково с 9,80 до 15,00 А. Расширение межплоскостного расстояния (5,20А) близко к рассчитанной по ван-дер-ваальсовым радиусам С, О и Н ширине молекул бензола и его гомологов 4,88 А. Автор считает, что благодаря положительным зарядам атомов Н абсорбированные молекулы располагаются в межплоскостном пространстве ребром, так что плоскость кольца примерно перпендикулярна к плоскостям пакетов. И. Слоним

14952. **Набухание глин. Овчаренко** (Набухання глин. Овчаренко Ф. Д.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 3, 263—266 (укр.; рез. русс.)

Методом А. Н. Васильева (Основы современной методики и техники определения физических свойств грунтов. 1953) изучена кинетика набухания (Н), величины максим. Н и предельной влажности глин (Г) в H_2O, CH_3OH и C_6H_6 в зависимости от минералогич. состава Г. Показано, что максим. Н пропорционально теплоте смачивания Г данной жидкостью и диэлектрич. постоянной последней; Н зависит от степени гидрофильности Г, определяющейся молекулярной природой поверхности Г; Н монотермитовых и каолинитовых Г, обладающих жесткой кристаллич. решеткой, обусловлено капиллярным всасыванием, а монтмориллонитовых Г — внутрикристаллич. поглощением. З. Высоцкий

14953. **Изучение гидрофильности некоторых бентонитовых глин Азербайджана. Алекперова С. А., Гасанова С. Г.,** Элми эсэрлэдр Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1956, № 2,3—6 (рез. азерб.)

В сосуде Дьюара с помощью термометра Бекмана (с учетом поправок на теплообмен с внешней средой, на трение мешалки о жидкость и т. д.) измерены теплоты смачивания (q) водой и бензолом 4 бентонитовых глин (БГ) из месторождений Азербайджана до и после активации 20%-ной H_2SO_4. Коэфф. фильности по Ребиндеру у этих БГ равен 2,1—4,2, т. е. БГ гидрофильны. У активированных БГ q несколько выше, что объяснено возрастанием уд. поверхности при активации. З. Высоцкий

14954. **Об устойчивости дублетной фиксации метиленового голубого и бензидина на глинистых минералах. Веденеева Н. Е.,** Докл. АН СССР, 1955, 105, № 6, 1248—1251

В дополнение к более ранним (Ж. физ. химии, 1947, 21, 881; Коллоид. ж., 1950, 12, 17; РЖХим, 1956, 42438) приведены новые данные о дублетной фиксации (ДФ) метиленового голубого (I) и бензидина (II) на глинистых минералах и обсужден ее механизм. Устойчивость ДФ I зависит не только от геометрич. факторов, но и от прочности ионной связи (ИС) катиона I при ДФ. На основании спектральных кривых I, адсорбированного на глинистых минералах, предложена классификация их по сравнительной прочности ДФ и ИС I. При ДФ катиона II, также зависящей от прочности ИС, свойства II существенно изменяются, так как образуется новое поверхностное соединение II с глиной; кислая среда снижает устойчивость ДФ II. Сделан общий вывод, что для ДФ тиазиновых красителей и II нужны особые кристаллохим. условия. З. Высоцкий

14955. **Теплота нейтрализации щелочей углем. Пури, Гупта, Лакханпал** (Heat of neutralisation of alkalies by charcoal. Puri Balwant Rai, Gupta P. C., Lakhanpal M. L.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 219—221 (англ.)

Определены теплоты нейтр-ции $Ba(OH)_2$ (I), NaOH (II), KOH (III), NH_4OH (IV), углем, полученным из тростникового сахара, кокосового ореха, сосны, акации и стеблей хлопчатника. Уголь обрабатывался смесью к-т HF-HCl для обеззоливания и механически встряхивался с щелочью в течение 48 час. Избыток щелочи определялся титрованием, теплоты нейтр-ции определены калориметрически. Найдено, что I, II, III расходуются в приблизительно эквивалентных кол-вах, IV — значительно меньше. Теплоты нейтр-ции каждой щелочи различными сортами угля близки к теплоте нейтр-ции угольной к-ты. Авторы считают, что это подтверждает теорию, выдвинутую ранее (РЖХим, 1954, 10359), об образовании на поверхности угля кислородных комплексов, реагирующих со щелочами как угольная к-та. В. Фирсов

14956. **Изотермы адсорбции ненасыщенных жирных кислот. Сообщение II. Ди-Модика, Тира** (Isoterme di adsorbimento di acidi grassi non saturi. Nota II. Di Modica Gaetano, Tira Sergio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 1—3, 21—38 (итал.)

Сняты изотермы адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой к-т из р-ров в ацетоне при т-рах — 40, 0 и 25° на силикагеле, активном угле и MgO. Учитывая результаты опытов с Al_2O_3 (сообщение I, РЖХим, 1956, 46588), авторы приходят к выводу, что лучшими адсорбентами для этих к-т являются MgO и Al_2O_3. Рассмотрены оптимальные условия разделения к-т. М. Гусева

14957. **Селективная адсорбция ароматических жидкостей. Шмелцер** (Selective adsorption of aromatic liquids. Schmelzer Edmont Richard), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2498 (англ.)

По изменению конц-ии р-ра в статич. условиях измерена равновесная адсорбция (А) толуола (I), $н$-C_7H_{16} (II) и α-метилнафталина (III) на силикагеле (СГ) из смесей I-II и I-III. По выходным кривым изменения конц-ии р-ра за слоем исследовано хроматографич. разделение смесей I-II и I-III на СГ в зависимости от размера зерен СГ, конц-ии р-ра на входе, скорости потока V и длины слоя СГ. В случае смеси I-II равновесные конц-ии I в р-ре и на СГ описываются изотермой Ленгмюра, а соответствующие конц-ии III в смеси I-III — изотермой Фрейндлиха. Выведено ур-ние процесса разделения; показано, что наблюдаемая скорость А лимитируется величиной V и внутренней диффузией в-в в порах СГ. З. Высоцкий

14958. **Адсорбция компонентов бинарных жидких смесей. Шаи** (Remarks on the adsorption of the components of binary liquid mixtures. Schay G.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **10**, № 1—3, 281—290 (англ.; рез. русс., нем.)

При адсорбции жидкой смеси на твердом адсорбенте состав адсорбированного слоя, как правило, отличается от состава смеси; наблюдается так называемая положительная или (кажущаяся) отрицательная адсорбция компонентов. Качеств. объяснение вида кривых адсорбции бинарных смесей может быть дано, если принять, что в адсорбированном слое из-за влияния поверхности твердого тела хим. потенциал μ каждого компонента уменьшается на некоторую величину $\Delta\mu°$. В случае идеальной смеси при любом ее составе поверхностный слой обогащается тем компонентом, для которого $|\Delta\mu°|$

больше, т. е. взаимодействие с адсорбентом сильнее. Зависимость мол. доли этого компонента в поверхностном слое от мол. доли в массе жидкости описывается ур-нием типа изотермы Ленгмюра; начальный наклон изотермы равен $\exp[(\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0)/RT]$. Если смесь подчиняется закономерностям регулярных р-ров — логарифмы коэфф. активности пропорциональны квадратам конц-ии, и взаимодействие обоих компонентов с адсорбентом одинаково, адсорбированный слой всегда обогащается компонентом, мол. доля которого в смеси x меньше. Эквимолекулярная смесь ($x = 0{,}5$) адсорбируется, не меняя своего состава. В случае, когда величина разности $\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0$ сравнима с RT, перемена знака адсорбции происходит уже не при $x = 0{,}5$, а при бóльшей конц-ии второго компонента, сильнее взаимодействующего с поверхностью; при $\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0 = 0{,}5\ RT$ отрицательная адсорбция второго компонента практически уже не будет наблюдаться. И. Слоним

14959. Сорбция низкомолекулярных веществ аморфными полимерами в высокоэластическом состоянии. Каргин В. А., Гатовская Т. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1852—1854 (рез. англ.)

Описанным ранее методом (Тагер А. А., Каргин В. А., Коллоид. ж., 1948, **10**, 455) измерена при 25° сорбция *н*-гексана на НК и различных образцах синтетич. каучука — полиизопреновом СК, СКБ, СКБМ, высокомолекулярных фракциях СК и СКБМ и на образцах СК, полученных низкотемпературной полимеризацией. Показано, что все полученные изотермы сорбции описываются одной и той же кривой. Сорбция *н*-гексана образцами резины, полученными на основе НК и полиизопренового СК, также описывается общей изотермой. При относительном давлении паров *н*-гексана p/p_0 до 0,3 сорбция на каучуке и резине одинакова, а при $p/p_0 > 0{,}3$ изотерма для резин проходит несколько ниже. Очевидно, ни разветвленность цепей СК, ни различия мол. весов, ни наличие (в резине) редкой пространственной сетки практически не влияют на сорбционную способность и, следовательно, на термодинамич. гибкость цепей. Все каучуки, как НК, так и СК, в высокоэластич. состоянии обладают весьма близким конфигурационным набором; различия этих материалов связаны лишь с различиями в макроструктуре цепей. И. Слоним

14960. Исследование взаимодействия молекул красителя и высокомолекулярных веществ. IV. Влияние добавки калиевых и натриевых солей и алкилсульфокислот на спектр абсорбции и флуоресценцию водного раствора красителя. Матага, Кондзуми (色素と高分子物質との相互作用の研究・第4報・色素の吸収スペクトル及び螢光に及ぼすアルコール硫酸エステル鹽の影響・又賀昇，小泉正夫），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, № 3, **75**, 273—276 (япон.)

При добавлении солей алкилсерных к-т (I), имеющих одну диссоциирующую группу, к водн. р-рам красителя с ассоциирующими свойствами сильное изменение спектров поглощения и флуоресценции наблюдается лишь тогда, когда I могут образовать мицеллы, но при слабой ассоциации красителя такого изменения спектра не происходит. Это указывает на зависимость метахромазии от ассоциативных свойств I и молекул красителя. Часть III см. РЖХим, 1956, 64651.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 10, 5648. M. Kubo

14961. Влияние растворителей в газожидкостной распределительной хроматографии. Пьеротти, Дил, Дерр, Портер (Solvent effects in gas-liquid partition chromatography. Pierotti G. J, Deal C. H., Derr E. L., Porter P. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 2989—2998 (англ.)

Из данных газожидкостной распределительной хроматографии (ГЖХ) определены средние значения коэфф. распределения (H) в-ва между стационарной фазой (СФ) и газом для насыщ. и ненасыщ. углеводородов C_6—C_9, циклогексана и его производных, толуола, спиртов C_1—C_6, ацетона и других кетонов при СФ: диизодецилфталат, сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан) и 2,4-диметил-2-(2-оксиэтокси)-пентан-1,5-диол. Приведены данные о зависимости H, давления пара и коэфф. активности от числа атомов углерода n для углеводородов, спиртов и кетонов при различных СФ. Для членов гомологич. ряда логарифм отношения между значениями H в различных СФ является линейной функцией от n, причем в различных гомологич. рядах наклон прямых одинаков. За исключением первого члена гомологич. ряда H линейно возрастает с n. Б. Анваер

14962. Определение коэффициентов распределения при помощи газожидкостной распределительной хроматографии. Портер, Дил, Стросс (The determination of partition coefficients from gas—liquid partition chromatography. Porter P. E., Deal C. H., Stross F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 2999—3006 (англ.)

На основе теории ГЖХ (см. пред. реф.) рассматриваются соотношения между удерживающим объемом V_R и H. H — более характерный параметр для ГЖХ, чем V_R. Обсуждена связь между H и коэфф. активности растворенных в СФ в-в. Число теоретич. тарелок не связано явно с V_R; высота теоретич. тарелки и продольная диффузия не влияют заметно на V_R. Рассмотрено значение способа нанесения образца (предварительное смешивание образца с газом-носителем или постепенное испарение жидкости). Приведены рассчитанные теор. кривые зависимости конц-ии от объема промывающего газа при различных значениях объема образца, объема камеры смешения и при двух методах нанесения образца. Пользуясь аппаратурой, описанной ранее (РЖХим, 1957, 7715), авторы определили V_R и H для нормальных углеводородов C_5 — C_9, циклогексана, толуола и других углеводородов и спиртов (от C_1 до C_5) при СФ: диизодецилфталате при 75—130° и сквалане (только для норм. углеводородов), при 80—105°. Значения H, определенные путем измерения равновесия, удовлетворительно совпадают с данными ГЖХ. Из данных по изменению H с т-рой вычислены теплоты растворения. Б. Анваер

14963. Стандартизация окиси алюминия для хроматографического разделения полициклических ароматических углеводородов. Линдси, Паш, Станбери (The standardization of alumina for chromatographic separation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Lindsey A. J., Pash E., Stanbury J. R.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 3, 291—293 (англ.; рез. нем., франц.)

Для стандартизации хроматографич. метода микроопределений полициклич. ароматич. углеводородов рекомендуется выдерживать препараты Al_2O_3 в атмосфере водяного пара над 70%-ной H_2SO_4 до равновесия, а затем заполнять колонку кашицей из этой Al_2O_3 (~5,5 *г*), смешанной с циклогексаном. Для анализа используется 0,5 *мл* р-ра смеси углеводородов (по ~10 γ каждого) в циклогексане. Полученные фракции анализируются спектрофотометрически. В. Анохин

14964. Сорбция и хроматография ауреомицина. Самсонов Г. В., Бреслер С. Е., Розенцвейг В. А., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 4, 470—473 (рез. англ.)

Изучена сорбция ауреомицина (I), обладающего амфотерными свойствами, на ряде молекулярных адсор-

бентов (активированный уголь, силикагель, каолин, Al_2O_3 и т. п.), смолах-анионитах и катионитах различных марок, на пермутите, инфузорной земле, оксицеллюлозе и сульфоугле (всего на 23 сорбентах) в статич. условиях. Полная обратимость сорбции I имеет место только на анионите НО и на смолах-катионитах. Произведены успешные опыты по хроматографич. извлечению I из культуральной жидкости на Al_2O_3 и на анионите НО. Десорбция I производилась р-ром HCl в метаноле (в случае Al_2O_3) или в бутаноле (в случае анионита НО) или 0,1—1 н. р-рами соляной к-ты. Окончательная очистка препарата I производилась путем экстрагирования его из водн. фазы бутанолом с последующим вытеснением при добавлении гексана во вновь образующуюся водн. фазу. В. Анохин

14965. Физико-химические воззрения в области электрофореза, в частности зонального электрофореза. Гийо (Divers aspects physico-chimiques de l'électrophorèse et en particulier de l'électrophorèse de zones. Guillot Marcel), Ann. biol. clin., 1956, **14**, № 1-2, 8—21 (франц.)

Изложение основных представлений об электропроводности, миграции ионов, электроосмосе и адсорбции на носителе применительно к анализу условий, определяющих разделяемость амфотерных электролитов (белков) при электрофорезе на носителях. Формулируются условия получения надежных результатов при измерении электрофоретич. подвижности. В. Анохин

14966. Ионообменные смолы. Части I и II. Сутер (Ion-exchange resins. Part I, II. Souter Phillip), Pract. Plastics, 1956, **7**, № 6, 8—9, 29—30; № 7, 13, 15—17 (англ.)

Краткое изложение основных сведений о катионитах и анионитах. В. Анохин

14967. О скрытом допущении в статистической теории ионного обмена Дэвиса и Рибля. Блоксима (On a hidden assumption in the statistical theory of ion exchange of Davis and Rible. Bloksma A. H.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 3, 286—287 (англ.)

Указывается, что в теории ионообменного равновесия многовалентных ионов Дэвиса и Рибля (Davis L. E., Rible J. M., J. Colloid. Sci., 1950, **5**, 81), использующей представления статистич. теории смесей с нулевой энергией смешения Гуггенгейма, имеется молчаливое допущение, что у каждого обменного места в каждый данный момент не может быть более одного ближайшего соседнего места. Исходя из рассмотрения геометрич. модели кристаллич. решетки силикатного минерала, автор опровергает это допущение и правильность колич. выводов упомянутой теории. Теоретич. трактовка опытных данных Кришнамурти и Оверстрита (Krishnamoorty C., Overstreet R., Soil Sci., 1949, **69**, 41), Крессмана и Китченера (Kressman T. R. E., Kitchener J. A., J. Chem. Soc., 1949, 1201) нуждается в пересмотре. В. Анохин

14968. Электронообменные полимеры. VII. Ионообменные и электронообменные свойства гидрофильных гидрохиноновых сополимеров. Латтингер, Кассиди (Electron-exchange polymers. VII. The ion-exchange and electron-exchange behavior of hydrophilic hydroquinone copolymers. Luttinger Lionel, Cassidy Harold G.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 96, 417—423; discuss., 423—430 (англ.; рез. франц., нем.)

В развитие предыдущих работ (часть VI, РЖХим, 1956, 51005) изучены сополимеры дибензоата винилгидрохинона и α-метилстирола с поперечными связями за счет дивинилбензола (I) и сополимер тех же компонентов с добавкой винилпиридина (II). Эти сополимеры затем сульфируются и приобретают способность к набуханию в водн. средах и к катионному обмену. Обмен $K^+—H^+$ совершается с большой скоростью и вполне обратимо; обменная емкость I составляет 3,89, а II — 2,06 *мэкв/г*. Окисление и восстановление (при попеременном действии Br_2 и кислого р-ра KJ) протекают весьма замедленно (окисление 16 час. восстановление 5 час.), но в пределах 8,5>pH>4,7 вполне обратимо; за указанными пределами pH наблюдается частичное разложение смол. Под действием Ce^{4+} и Fe^{3+} наблюдается некоторая необратимость окисления, сопровождаемая снижением катионообменной емкости; при обратимом же окислении какой-либо взаимной зависимости между ионообменной и электронообменной емкостями не обнаружено. Окислительный потенциал феррицианидов недостаточен для окисления полимеров. Колич. данные для полимера I более точны и воспроизводимы, чем для полимера II, очевидно из-за большей сложности последнего, который помимо катионообменных свойств обладает некоторой способностью и к анионному обмену. Высказываются соображения о возможности повышения стабильности смол за счет замены винилгидрохинона его метилпроизводными, а дивинилбензола другими поперечносвязывающими агентами. В. Анохин

14969. Исследования по анионному обмену. Часть I. Номицу, Хиронака (イオン交脂樹換による アニオン交換の研究 .1. 交換速度に及ぼすモリブデン酸イオン縮合の影響.野満朝亮,弘中順一), 山口大學理學會誌, Ямагути дайгаку ригаккайси, Yamaguchi, J. Sci., 1955, 6, 62—69 (япон.; рез. англ.)

Исследована кинетика обмена анионов молибдата на Cl^- на анионите амберлит IRA-410 при различных значениях pH. При низких конц-иях скорость процесса определяется диффузией внутри зерна и подчиняется ур-ниям типа, предложенного Бойдом, Адамсоном и Майерсом («Хроматографическое разделение ионов. Изд-во ин. лит., 1950). В пределах значений pH 8,0—3,8 коэфф. диффузии изменяется, но при pH<3,8 становится почти постоянным. Промежутки между структурными элементами поперечно-связанного полимера оказываются того же порядка, как и размеры аниона *n*-молибдата в водн. р-ре. В. Анохин

14970. Исследование обменной сорбции органических ионов. Давыдов А. Т., Скоблионок Р. Ф., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 1860—1862

Статическим методом на навесках сульфоугля в Ca^{2+}-форме определено равновесие обмена катионов метиламина и анилина на Ca^{2+}, при конц-ии хлорида органич. катиона в р-ре 0,05—1,000 н. В области низких конц-ий приложимость ур-ния Гапона подтверждается удовлетворительным постоянством полученных констант. Эквивалентность обмена нарушается в области больших конц-ий, что, вероятно, обусловлено наличием аполярной сорбции. Значительно бо́льшая адсорбируемость катиона $C_6H_5NH_3^+$ сравнительно с $CH_3NH_3^+$ связывается с его бо́льшими размерами (~7 и ~3А соответственно). В. Анохин

14971. Статика и динамика обмена ионов ауреомицина и террамицина с ионами водорода и натрия на катионитах. Самсонов Г. В., Шувалова Л. М., Шестерикова М. П., Лаврентьева С. Ф., Масленникова В. С., Кононова А. А., Бокарева В. В., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 4, 474—479 (рез. англ.)

Показано, что сорбция ауреомицина (I) и террамицина (II) на сильнокислотных сульфокатионитах СНФ, СБС, СМ-12 и ССФ и на фосфорнокислом РФ протекает обратимо и что обменная емкость катионитов по отношению к I и II увеличивается с ростом степени набухания ионитов, достигая величины ~1 *г* антибиотика на 1 *г* смолы для наиболее набухающих образцов, что соответствует почти полному замещению катионов H^+ или Na^+ в смоле, и чего невозможно было достигнуть при сорбции 3-валентного катиона стрептомицина (РЖХим,

1956, 57703, 88337). Равновесие обмена ионов I на H^+ или Na^+ подчиняется ур-нию закона действия масс для обмена одно-одновалентных ионов, если учитывать только те ионы H^+ или Na^+, которые способны замещаться на ионы I. В согласии с ранее изложенной теорией (РЖХим, 1955, 16064) фронт поглощения I и II оказывается острым, так как константы обмена $K \gg 1$ (для I на разных смолах при обмене на H^+ $K=130$—425; при обмене на Na^+ $K=100$—220). Отмывку сорбированных I и II рекомендуется производить р-ром HCl в метиловом спирте. В. Анохин

14972. Взаимодействие катионообменников с труднорастворимыми соединениями. Сообщение I. Алесковский В. Б., Калинина Т. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та, им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 171—177

Изучено растворение осадков $PbSO_4$ и $BaSO_4$ при тесном соприкосновении с измельченным катионитом в H-форме за счет поглощения катионов малорастворимой соли. Опыты производились с катионитом КС, содержащим ионогенные группы SO_3H и OH. Показано, что на скорость растворения влияет ряд факторов: перемешивание (совместное растирание под водой осадка с катионитом), длительность соприкосновения, величина зерен катионита и относительные кол-ва взаимодействующих в-в. Скорость растворения возрастает с уменьшением размеров зерна катионита и с повышением т-ры. В. Анохин

14973. Осадочная хроматография с применением ионообменников. Сообщение 2. Алесковский В. Б., Хейфец З. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 108—119

Методом, описанным в сообщении 1 (РЖХим, 1955, 3897), получены осадочные хроматограммы катионов Bi^{3+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} и Cd^{2+} в полумикроколичествах на анионите в фосфорнокислой форме. Описан ряд приемов (промывка 0,15—0,3 н. HNO_3 или 2%-ным аммиаком для раздвижения осадочных зон, применение специфич. реагентов — (дифенилкарбазида, диэтилдитиокарбамата и т. п. для окрашивания, применение 2- и 3-слойных колонок, в которых зоны перемещаются из слоя фосфорнокислого анионита в слои йодистого или сернистого и т. д.), способствующих наиболее четкому разделению перечисленных катионов и их аналитич. открытию. В. Анохин

14974. О возможности получения ионообменных хроматограмм меди, кадмия, никеля и кобальта на целлюлозе. Алесковский В. Б., Калинина Т. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 178—182

Показано, что обычная сульфитная беленая целлюлоза обладает очень слабой поглотительной способностью по отношению к катионам Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, но что адсорбция их на гидролизованной и частично окисленной $KMnO_4$ целлюлозе сильно возрастает. Из аммиачных р-ров в форме комплексных аммиакатов указанные ионы сорбируются лучше, чем простые катионы, однако разделить их на хроматографич. обособленные зоны при их совместном присутствии не удалось. Совместно адсорбированные катионы можно открывать только с помощью специфич. для них реагентов. В. Анохин

14975. Электрохимические исследования ионообменников. Часть 18. Применение неравновесной термодинамики к ионным мембранным системам. Сакаи, Сэйяма (イオン交換體の電氣化學的研究. 第18報.非平衡熱力學のイオン交換樹脂膜系への應用. 坂井渡，清山哲郎)，電氣化學， Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 6, 274—279 (япон.; рез. англ.)

Применяя метод Ставермана (Staverman, Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 176), авторы выводят серию ур-ний, выражающих силу тока (I), энергетич. J_u и материальный J_k потоки и кол-ва перенесенных через мембраны ионов при посредстве так называемых «феноменологич. коэфф.». На основе этих ур-ний дается анализ пяти различных частных случаев режима при проведении электрофореза в ячейках со множественными мембранами. Исследованные режимы характеризуются заданием предельных значений аргументов l, J_u, J_k, разностей осмотич. давления и осмотич. коэффициентов. Часть 17 см. РЖХим, 1957, 7723. В. Анохин

14976 К. Ионный обмен и иониты. Теория и применения. Аустервейль (L'échange dions et les échangerus principe et applications. Austerweil Geza Victor. Paris, Gauthier-Villars, 1955, x, 328 p., ill., 2 800 fr.) (франц.)

14977 К. Газовая хроматография. Филлипс (Gas chromatography. Phillips Courtenay. Butterworth's Scient. Publs, 1956, x, 105 pp., ill., 25 sh.) (англ.)

14978 Д. Кинетика физической адсорбции этилена из смесей. Алексеева А. Б. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

См. также: Адсорбция 17978. Исслед. поверхностей 16036, 17885. Хроматография 15672, 15677—15681, 15687, 15732, 15756, 15786, 15850, 15890, 15893, 15899, 15921, 15933, 15940, 15943, 15994, 15950, 15952, 15953, 15955, 15966; 4553Бх. Ионный обмен 17947, 17979, 15675, 15807, 15841, 15846, 15847; 4526Бх, 4621Бх. Электрофорез 15685, 15940, 15956; 5448—5451Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

14979. Получение металлических коллоидов. Борель, Манус (Production de colloides métalliques. Borel J. P., Manus C.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 253—254 (франц.)

Кратко описана установка для получения металлич. золей изложенным ранее методом (РЖХим, 1955, 34169). Установка состоит из эвакуируемого цилиндрич. приемника, содержащего жидкость (напр, расплавленный парафин). Над приемником расположена нагреваемая до 1100° трубка из нержавеющей стали, содержащая тигель с испаряемым металлом. Жидкость в приемнике перемешивается мешалкой, вводимой через масляное уплотнение. Получены золи Cd, Zn, In, Na, Li, в последнем случае с конц-ией 25 *г* Li на 100 *см*^{3}. При скорости вращения мешалки 120 об/мин. средний размер частиц порядка 1 μ. С. Янковский

14980. Растворение и осаждение кремнезема при низких температурах. Краускопф (Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. Krauskopf Konrad B.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 1—2, 1—26 (англ.)

Колориметрическим методом, по окраске с молибдатом аммония, измерена растворимость кремнезема (I) в воде и в солевых р-рах. Растворимость аморфного I при 0°, 25 и 90° равна соответственно 60—80, 100—140 и 300—380 ч. на 1 000 000. При растворении образуются истинно молекулярные р-ры, в которых большая часть I находится в виде монокремневой к-ты H_4SiO_4. Кристаллич. формы I, особенно кварц, имеют меньшую растворимость, чем аморфные. Растворимость I не зависит от pH в пределах pH 0—9 и быстро растет при pH$>$9. В нейтр. и кислых р-рах большая часть H_4SiO_4 не диссоциирована. Пересыщ. р-р I, образованный охлаждением насыщ. р-ра или нейтр-цией щел. р-ра, при стоянии не дает осадка, а переходит в колл. р-р. Конц.

колл. р-р может образовать хлопьевидный осадок или гель. Разб. колл. р-р I бесцветен, прозрачен и весьма устойчив при стоянии, изменении т-ры и механич. воздействиях. Между частицами золя и истинно растворенной частью I существует равновесие. Процессы растворения и полимеризации I в разб. р-рах происходят весьма медленно. При комнатной т-ре равновесие при растворении геля I устанавливается через несколько недель, при растворении опала — лишь через много лет. Образование золя из пересыщ. р-ров I и установление равновесия между золем и р-ром требует дней и недель, а в кислых р-рах — месяцев и лет. При повышенной т-ре скорость растворения больше. Колл. р-ры I осаждаются при испарении, при р-ции с другими коллоидами и под влиянием больших конц-ий электролитов. Осаждение электролитами идет быстро в щел. р-рах и очень медленно при pH$<$6. Истинно растворенный I не осаждается электролитами. Растворимость аморфного I в морской воде такая же, как в дистилл. воде. Обсуждается значение растворимости и осаждения I в геологии. И. Слоним

14981. Влияние гидростатического давления на седиментацию в ультрацентрифуге. Фудзита (Effects of hydrostatic pressure upon sedimentation in the ultracentrifuge. Fujita Hiroshi), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3598—3604 (англ.)

Влияние гидростатич. давления P на седиментацию в ультрацентрифуге исследовано на основе ур-ния Ламма с исключенным диффузионным членом. В согласии с работой Ота и Дерё (РЖХим, 1955, 9309) принято, что седиментационный коэфф. s линейно зависит от P. Вначале подробно рассмотрен случай, когда s зависит только от P, и показано, что кривая радиального распределения конц-ии c седиментирующего в-ва (при бесконечно узкой границе) после прохождения через точку разрыва монотонно возрастает с положительной 2-й производной и закон секториального разбавления нарушается. Кривая градиента c после перехода через максимум не возвращается к базовой линии (на оси абсцисс) и также монотонно возрастает на некотором расстоянии от нее. Предложена простая процедура для расчета s при атмосферном давлении по данным одного опыта. Далее рассмотрена концентрационно зависимая седиментация при однородном давлении и общий случай, когда s зависит и от c и от P. Ввиду большой математич. сложности общее решение дается без численных примеров, однако можно утверждать, что и здесь закон секториального разбавления нарушается и возникают аномалии в кривых для c и для градиента c. С. Френкель

14982. Влияние гуанидин-гидрохлорида на седиментацию арахина. Нейсмит (The effect of guanidine hydrochloride on the sedimentation of arachin. Naismith W. E. F.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 5, 211—214 (англ.)

Исследовано седиментационное поведение орехового белка арахина (I) (РЖХим, 1955, 27861), денатурированного 1,7 *M* р-ром гидрохлорида гуанидина (II). В отличие от нативного I, который в фосфатном буфере+ +NaCl (pH 7,8 при ионной силе μ 0,2) седиментирует в ультрацентрифуге как монодисперсный белок с седиментационным коэфф. s=13,5 ед. Сведберга, денатурированный белок, в зависимости от времени денатурации, характеризуется седиментационными диаграммами с двумя или тремя пиками (s =12,0, 7,6 и $\sim$2). Первые два компонента представляют собой набухшие (под действием II) исходный белок и продукт его диссоциации, обычно происходящей при низких μ (см. ссылку выше), и, следовательно, в данном случае обусловленной действием II. Компонент с $s\approx 2$ представляет собой продукт глубокой необратимой денатурации. Удаление II путем диализа приводит к выпадению в осадок необратимо денатурированного белка, тогда как оставшийся в р-ре I полностью восстанавливает свои нативные свойства, в частности способность к обратимой диссоциации. Автор полагает, что появление компонента с $s = 7,6$ характеризует собой промежуточную (обратимую) стадию денатурации I под действием II. С. Френкель

14983. Ультрацентрифугирование с измерением активности для характеристики биологических систем. I. Теория. II. Экспериментальная часть. Ифантис, Уо (Ultracentrifugal characterization by direct measurement of activity. I. Theoretical. II. Experimental. Yphantis David A., Waugh David F.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5, 623—629; 630—635 (англ.)

I. Изложена теория седиментации в разделительной кювете ультрацентрифуги. Решение основного ур-ния потока в принципе позволяет определить седиментационные и диффузионные коэфф. s и D путем измерений отношения Q средней конц-ии c седиментирующего в-ва с внутренней стороны некоторой плоскости раздела G к исходной конц-ии c_0. Диффузией можно пренебречь, если G расположена в области γ-плато, и s в этом случае рассчитывается элементарно. В противном случае необходимо заранее знать (теоретически) зависимость Q от параметров кюветы (расстояния мениска, дна и G от оси вращения), от $\tau = 2\omega^2 st$ (ω — угловая скорость ротора, t — время центрифугирования) и от арчибальдовского параметра $\sigma = \omega^2 s/D$. Произведены соответствующие расчеты распределений конц-ии при ряде упрощающих допущений. В заключение рассмотрена проблема полидисперсности и обсуждены получающиеся при этом средние значения s. Исследованы также седиментационные и диффузионные эффекты в процессе остановки ротора. Следует особо подчеркнуть, что определение c может быть произведено путем прямых измерений любого активного начала р-ра, напр., радиоактивности, биологич. или каталитич. активности, флуоресценции и т. п. Это обстоятельство очень удобно при исследовании смесей, в которых можно таким образом определять лишь характеристич. активность данного, представляющего интерес компонента, пренебрегая остальными. Предлагаемые методы расчета могут найти применение при исследовании биологически важных систем малого мол. веса или неочищ. препаратов, содержащих некоторый активный продукт, а также при очень больших разбавлениях, когда обычные (оптич.) методы наблюдения не эффективны.

II. Описана новая конструкция разделительной кюветы для определения Q. Разделение осуществляется с помощью тонкой винилитовой пластинки, подвешенной в секториальном пространстве кюветы на резиновых тяжах. В покоящемся положении пластинка притянута к стопорам в середине кюветы и полностью перегораживает секториальную полость. При разгоне под действием центробежной силы пластинка опускается на дно кюветы. После установления (по прошествии произвольно выбранного t) некоторого распределения конц-ии в кювете ротор тормозится, и пластинка медленно подтягивается тяжами в свое исходное положение; благодаря зазорам между ней и стенками кюветы это не приводит ни к какому перемешиванию, и к моменту остановки ротора кювета оказывается разделенной на два отсека, определение конц-ий в которых сразу дает Q, а следовательно, s и D седиментирующего в-ва. Эффективность этой разделительной техники проверялась на ряде в-в с известными s и D. Для бычьего сывороточного альбумина вплоть до конц-ий 0,01% получено s=4,35$\pm$0,25 ед. Сведберга, для витамина B_{12} $s = 0,54$ и $D = 2,7 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*, для синтетич. пентапептида в 95%-ном этаноле при 25,6° (остальные результаты приведены к 20° и чистой воде) $s = 0,30 \pm 0,02$ —

XUM

все это в отличном согласии с контрольными цифрами.
С. Френкель

14984. **Исследование гидрозоля гидрата окиси алюминия. 2. Влияние хлористого натрия и этилового спирта на тиксотропное застудневание золя. Руфимский П. В.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 3, 332—336 (рез. англ.)

Методом Крума получены золи окиси алюминия; золи диализовались и упаривались до предельно конц. состояния и содержали 8—11,1 *г/л* Al_2O_3. Фильтрованные золи могут храниться длительное время без заметных изменений. Рентгенограмма золя после 3 лет старения показывает кристаллич. структуру частиц. Конц. золь нетиксотропен, но после прибавления NaCl или C_2H_5OH приобретает тиксотропные свойства. Приведены диаграммы тиксотропного застудневания систем Al_2O_3—NaCl—H_2O и Al_2O_3—C_2H_5OH—H_2O. Образовавшийся в пробирке гель Al_2O_3 при 3-кратном переворачивании пробирки разжижается и переходит в золь, застывающий снова через несколько секунд. После нескольких дней хранения гелей в перевернутых пробирках образуется «язык», отделяется прозрачный эксудат и гель растрескивается. Определением показателя преломления эксудатов установлено, что содержание C_2H_5OH в них выше, чем в интермицеллярной жидкости, что служит подтверждением образования спиртоводной оболочки у мицелл Al_2O_3. См. также РЖХим, 1956, 57743.
И. Слоним

14985. **Изучение реологических свойств гуминовой кислоты из угля. Мукхерджи, Лахири** (Studies on the rheological properties of humic acid from coal. Mukherjee P. N., Lahiri A.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 3, 240—243 (англ.)

200-часовым окислением бурого угля при 200° на воздухе с последующей экстракцией щелочью и переосаждением соляной к-той и диализом получена гуминовая к-та (**I**) и приготовлена ее Na-соль. Измерена зависимость вязкости от конц-ии *C* для р-ров гумата Na в воде и в 0,02 *M* NaCl при 35°. Приведенная вязкость η_{sp}/C р-ров гумата в воде растет с разбавлением; в присутствии NaCl η_{sp}/C проходит через максимум при конц-ии гуматного Na^+, примерно равной конц-ии NaCl. Обнаруженная зависимость η_{sp}/C от *C* связана с изменением степени диссоциации с разбавлением и характерна для полиэлектролитов. Авторы считают, что молекулы **I** в р-ре образуют длинные цепи за счет водородных связей или же, возможно, **I** обладает в действительности более высоким мол. весом, чем это принято считать.
И. Слоним

14986. **Влияние вибрирования на структурно-механические свойства асфальтобетона, как тиксотропной коллоидной системы. Носков С. К., Михайлов Н. В.**, Коллоид. ж. 1956, 18, № 4, 461—467 (рез. англ.)

Для изучения влияния вибрирования (В) на структурно-механич. свойства асфальтобетоновых смесей (АБС) сконструирован вибропластометр, основанный на принципе продольного смещения цилиндрич. слоя материала, находящегося между двумя коаксиальными цилиндрами, снабженными винтовой нарезкой. Нагрузка задается на внутренний цилиндр, смещение которого измеряется с точностью до 0,01 *мм* при помощи индикатора. К наружному цилиндру прикреплен регулируемый дебаланс, вращение которого создает В с частотой 2000—6300 колебаний в 1 мин. Наблюдения за кинетикой развития деформации под действием разных нагрузок в статич. состоянии и при В с различными режимами показывают, что В высоковязких структурированных АСБ уничтожает их условный предел текучести (*G*) и сильно снижает вязкость η, отчего система приобретает свойства ньютоновской жидкости. После прекращения В *G* и η тиксотропно восстанавливаются и возрастают, если зерна структурного каркаса получают более плотную упаковку. Наибольшая эффективность В, оцениваемая по относительному снижению наибольшей предельной вязкости $\eta_{(\text{стат.})}/\eta_{(\text{вибр.})}=k$, достигается при высоких частотах и амплитудах колебаний. При частоте 6300 колебаний в 1 мин. и амплитуде 0,25 *мм* для песчаных АБС $k=200$. Эффективность В зависит также от размеров и кол-ва зерен, составляющих АБС.
Б. Шахкельдян

14987. **Исследование упруго-вязкопластичных свойств черных печатных красок. Малова Т. Н.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 4, 438—442 (рез. англ.)

Тиксотропное упрочнение структуры черных печатных красок (К) во времени изучалось путем измерения предельного напряжения сдвига (*P*) при помощи конич. пластометра. Изучались производственные К № 53, 54 и несколько модельных К, содержащих канальную, канальную окисленную и печную сажи и затертых на различных связующих в-вах. Все исследованные К, независимо от их подвижности в красочном аппарате печатной машины, обладают ярко выраженными тиксотропными свойствами. Тиксотропное восстановление разрушенной структуры происходит примерно в течение 2 час. Значения *P*, определенные на конич. пластометре и методом смещения пластинки, хорошо совпадают для большинства К. При помощи ротационного вискозиметра РВ-7 измерена пластич. вязкость (η) и предельное напряжение сдвига (Θ), причем установлена зависимость подвижности К в красочном аппарате от пластичности $\psi=\theta/\eta$. Для хорошо вращающихся К $\psi<1$.
Б. Шахкельдян

14988. **О течении двух несмешивающихся слоев вязко-пластических жидкостей в круглой трубе. Тябин Н. В. Ответ на статью Н. В. Тябина «О течении двух несмешивающихся слоев вязко-пластических жидкостей в круглой трубе». Мирзаджанзаде А. Х., Мирзоян А. А.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 3, 379—381, 382

Дискуссия (РЖХим, 1956, 12603).

14989. **Физическая теория явлений капиллярного течения. Миллер, Миллер** (Physical theory for capillary flow phenomena), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 4, 324—332 (англ.)

Принимая, что микроскопич. свойства жидкости в ненасыщ. пористой среде определяются законами капиллярности и вязкого течения, авторы выводят дифференциальные ур-ния макроскопич. течения в такой среде. Спец. предположений о форме пор при этом не требуется, но необходимо топологич. предположение об отсутствии изолированных капелек или пузырьков в капиллярах. Кроме того, принимается, что макроскопич. свойства среды и жидкости, а также давление газа не зависят от времени, положения в пространстве и направления. Макроскопич. ур-ния выражены в безразмерных переменных и позволяют сравнивать системы, различающиеся численными значениями параметров. Сделан вывод о существовании гистерезиса для зависимости проницаемости и емкости среды для жидкостей от разности давлений между жидкостью и газом в капиллярах *p*. Состояние капиллярной системы зависит не только от величины *p* в данный момент, но и от предшествующих изменений *p*, однако инвариантно по отношению к скорости этих изменений. Подобные инвариантные по отношению к шкале времени функционалы авторы называют «функциями гистерезиса». Намечен путь для эксперим. проверки изложенной теории.
Н. Фукс

14990. **Об определении радиуса макропор пористых систем. Гребер** (Beitrag zur Bestimmung des Makroporenradius poröser Systeme. Greber Wilhelm), J. prakt. Chem., 1956, **3**, № 3—4, 162—177 (нем.)

В отличие от обычно применяемых ур-ний для вычисления среднего радиуса пор $\bar{r}$ по газопроницаемости пористого в-ва (в области наложения ламинарного и молекулярного течений) выведено ур-ние, в котором зависимость $\bar{r}$ от общего давления P выражается дополнительным членом. Показано, что с ростом P этот поправочный член играет все меньшую роль и при $P > 2560$ *мм* рт. ст. не превышает ошибки отдельного измерения. Измерены $\bar{r}$ иенских стеклянных фильтров № 3, 4 и 5; совпадение $\bar{r}$ с прежними литературными данными показывает, что предлагаемый метод измерения и расчета $\bar{r}$ по газопроницаемости является правильным. З. Высоцкий

14991. **Анализ кривых нейтрализации коллоидных кислот. Гупта** (On the analysis of neutralisation curves of colloidal acids. Gupta S. L.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 1, 54—57 (англ.)

При титровании колл. к-ты (КК) идут процессы нейтр-ции многоосновной к-ты и адсорбции ионов. При этом ионы щел. металла адсорбируются не на свободной поверхности, а занимают фиксированные места — в межплоскостных полостях глин, в структуре ионообменных смол и т. п. Расположение и кол-во мест адсорбции зависит от степени агрегации частиц; если число частиц в суспензии КК не меняется, число мест адсорбции остается постоянным. Р-р, связанный с адсорбированными ионами, автор называет мицеллярным, а со свободными ионами — межмицеллярным р-ром. Эти р-ры находятся в равновесии Доннана. Потенциал водородного электрода при потенциометрич. титровании суспензии КК определяется активностью H^+ в межмицеллярном р-ре x. При добавлении NaOH сначала ионы OH^- нейтрализуют свободные ионы H^+, а затем происходит обмен связанных ионов H^+. Рассматривая нейтр-цию многоосновной к-ты как нейтр-цию ряда одноосновных к-т с конц-иями $C_1, C_2 \ldots C_n$ и константами диссоциации $\kappa_1, \kappa_2 \ldots \kappa_n$ и используя ур-ние равновесия Доннана, автор получает теоретич. ур-ния кривых нейтр-ции КК. Если КК имеет сильнокислотные группы, все они диссоциируют одновременно. В этом случае кривая напоминает кривые нейтр-ции сильных к-т, но сдвинута вследствие эффекта Доннана. См. также РЖХим, 1957, 4044. И. Слоним

14992. **Изучение потенциала течения кварца в растворах алкиламмонийацетатов в связи с образованием гемимицелл на поверхности раздела кварц — вода. Фюрстенау** (Streaming potential studies on quartz in solutions of aminium acetates in relation to the formation of hemimicelles at the quartz-solution interface. Fuerstenau D. W.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 981—985 (англ.)

По измеренному потенциалу течения рассчитан электрокинетич. потенциал ζ частиц кварца в р-рах ацетата аммония и алкиламмонийацетатов с алкильным радикалом C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14} и C_{16}. У кварца в воде $\zeta = -70$ *мв*. В присутствии возрастающих конц-ий NH_4^+ ζ растет до −100 *мв*, а затем уменьшается до 0, но не меняет знака. Катионы с длинной цепью, начиная с C_{10}, при некоторой крит. конц-ии вызывают резкое падение и перемену знака ζ; как показано ранее (РЖХим, 1956, 57731), при этой конц-ии образуются гемимицеллы на поверхности кварца за счет сил притяжения между углеводородными цепями. Для катионов с цепью C_{16}, C_{14}, C_{12}, C_{10}, при pH 7 крит. конц-ия образования гемимицелл равна, соответственно, $3 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-3}$, $1{,}3 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$ *M* и приблизительно пропорциональна крит. конц-ии мицеллообразования в р-ре. В присутствии NaCl из-за конкуренции между Na^+ и RNH_3^+ крит. конц-ия образования гемимицелл значительно выше, чем в отсутствие электролитов. С ростом pH образование гемимицелл увеличивается вследствие усиления адсорбции катионов, так как H^+ и OH^- являются потенциалопределяющими ионами для кварца. И. Слоним

14993. **Зависимость активности катионов в коллоидных глинах от концентрации дисперсной фазы. Чаттерджи** (The variation of cationic activity in colloidal clays with concentration of the disperse phase. Chatterjee A.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 6, 399—402 (англ.)

Путем измерения э. д. с. цепи: Hg, Hg_2Cl_2, Na (K или Ca) Cl | мембрана | Na (K или Ca)- глина, Hg_2Cl_2, Hg, с глиняной мембраной, изготовленной путем выпаривания суспензии глины с последующей термич. обработкой, определялась активность (*a*) Na^+-, K^+- и Ca^{2+}-форм глинистой суспензии. Величина *a* возрастает почти линейно до определенной для каждого катиона конц-ии суспензии (*c*) (11% для Na^+, 10% для K^+ и 5% для Ca^{2+}), выше которой линейность нарушается. Отношение $a:c$ колеблется закономерно: у Na^+- и K^+-глин сначала несколько снижается, а затем образует плоский максимум; у Ca^{2+}-глины наблюдается острый максимум приблизительно при $c \approx 1{,}2\%$. Незначительные различия *a* для разных ионов автор приписывает неодинаковой степени их гидратации и вследствие этого разной степени заполнения двойного электрич. слоя на поверхности частиц суспензии. В. Анохин

14994. **Экстраполяционные методы изучения рассеяния света. Седлачек** (Light scattering extrapolation methods. Sedláček B.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 467—472 (англ.; рез. русс.) Перевод. (РЖХим, 1956, 58237, 78286). Н. Ф.

14995. **Экспериментальные исследования рассеяния света коллоидными сферами. I. Удельная мутность. Табибян, Хеллер, Ипел** (Experimental investigations on the light scattering of colloidal spheres. I. The specific turbidity. Tabibian Richard M., Heller Wilfried, Epel Joseph N.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 3, 195—213 (англ.)

Описаны опыты по проверке теории светорассеяния Ми, проведенные на 23 почти монодисперсных полистирольных и поливинилтолуольных латексах с диаметрами частиц *d* 45—824 *mμ*. Эти значения были получены при помощи электронного микроскопа. Расчет *d* по интенсивности рассеяния, согласно теории Ми, дает столь хорошее совпадение с электрономикроскопич. данными, что этот результат можно рассматривать как окончательное эксперим. подтверждение теории Ми. Описанные в статье прибор и процедура позволяют определить *d* с точностью до 0,33%. Сравнение с теорией Рэлея — Ганса показывает, что последняя дает правильные значения *d* лишь в очень ограниченном диапазоне размеров и при совершенно определенном относительном показателе преломления (1,2). С. Френкель

14996. **Получение туманов с требующимися размерами капель путем применения рассеяния по Ми. Паранджпе, Субраманьян** (Production of clouds of required drop-sizes by the application of Mie scattering. Paranjpe M. M., Subramanian N. K.), J. Univ. Bombay, 1955, **24**, № 3, A44—A50 (англ.)

Предложен метод получения водяных туманов с заданными размерами капель, основанный на тождестве дифракции и рассеяния света малыми частицами. Ранее описанное эксперим. устройство (J. Univ. Bombay, 1943, **12**, № 3, 85; 1951, **19**, № 5, 1), основанное на адиабатич. расширении камеры, содержащей небольшое кол-во жидкости, настраивалось таким образом, чтобы облако давало темное дифракционное кольцо 1-го порядка с угловым радиусом θ_s, соответствующим первому минимуму рассеяния теории Ми для требуемого

радиуса капель ρ. Подобная настройка прибора значительно точнее, нежели применявшаяся ранее настройка по θ_d — первому минимуму диффракции (РЖХим, 1955, 34205), так как ряд математич. приближений, допущенных в диффракционной теории, на практике приводит к неадэкватности полученных размеров капель заданному ρ. Описана схема для проверки точности метода. Таким путем получены гомог. облака с $\rho=3,3-1,8$ μ. С. Френкель

14997. Коллоиднохимические свойства водных растворов тетралинсульфоната натрия. Кучер, Казьмин (Колоїдно-хімічні властивості водних розчинів тетралінсульфонату натрія. Кучер Р. В., Казьмін С. Д.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1955, вип. 6, ч. 2, 140—141 (укр.)

Измерением крит. конц-ии мицеллообразования $c_{(кр.)}$ мицеллярного веса (по помутнению разб. р-ров, с помощью фотометра Пульфриха) и коэфф. диффузии (оптически) изучены коллоидно-хим. свойства тетралинсульфоната Na (I). Показано, что способность к мицеллообразованию у I меньше ($c_{(кр.)}$ больше), чем у некаля; вычисленный по Дебаю фактор дисимметрии близок к единице, т. е. мицеллы I почти сферичны. Измерена колл. растворимость красителя судана III (фотометрич.) и C_6H_6, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$ и $C_5H_{11}OH$ (прецизионным рефрактометром) в водн. р-рах I; коллоидная растворимость всех в-в меньше, чем в водн. р-рах некаля, т. е. чем меньше $c_{(кр.)}$, тем больше у колл. электролита способность к сопряженному растворению. З. Высоцкий

14998. Об амфотерных поверхностноактивных веществах. Комори (兩性表面活性劑について. 小森三郎), 油化學, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 4, 1—5 (япон.)

14999.. Специфическое связывание ионов полиэлектролитами; связь с биологическими явлениями. Грегор (The specific binding of ions by polyelectrolytes: correlations with biological phenomena. Gregor Harry P.), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1956, 18, № 8, 667—692 (англ.)

Обзор работ автора (частично неопубликованных) и других исследователей по связыванию металлов полиакриловой к-той, полиаминами и другими полиэлектролитами. Рассмотрены примененные методы и полученные результаты. Автор указывает, что связывание иона металла полимером сильнее, чем мономером, благодаря действию заряда цепи и возможности образования внутрикомплексных соединений с несколькими группами в цепи. Обсуждается значение связывания ионов металла полиэлектролитами для биологич. явлений, напр., концентрирования организмами металлов, содержащихся в небольших кол-вах в морской воде, различной проницаемости мембран и т. п. И. Слоним

15000. Комплексная коацервация. II. Термодинамические расчеты на специальной модели с применением к двухкомпонентным системам. Комплексная коацервация. III. Термодинамические расчеты для трехкомпонентных систем. Ворн (Complex coacervation. II. Thermodynamic calculations on a specific model, with application to two component systems. III. Thermodynamic calculations on three-component systems. Voorn M. J.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 5, 405—426, 427—446 (англ.)

II. Рассмотрены термодинамич. свойства солевых р-ров, содержащих два и более взаимодействующих полиэлектролита. Получены выражения для расчета полной свободной энергии и выведены условия термодинамич. равновесия для 2-фазной системы, содержащей j компонентов. Эти выводы применены к системе, содержащей два полиона, обладающих разными длинами молекулярных цепей l и плотностями зарядов q. Выведены ф-лы для определения крит. точки расслоения системы и вычисления состава обеих фаз в функции l и q.

III. Представления о комплексной коацервации (КК), развитые автором ранее, используются для расчета в 3-компонентной системе. Рассматривается только тот случай, когда поликатионы и полианионы присутствуют в системе в эквивалентных кол-вах. Определены условия равновесия в таких системах и рассчитана фазовая диаграмма. Подробно рассмотрено влияние различных факторов на КК и практич. условия ее осуществления, причем подавляющее действие электролитов (солей) на КК объясняется электрич. взаимодействием. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 77807. В. Кушнер

15001. Желатинизация олеата и стеарата натрия в некоторых органических растворителях. Часть I. Время и температура желатинизации. Часть II. Кривые охлаждения систем мыло—растворитель. Дешпанде Бак (Setting of the gels of sodium oleate and stearate in some organic solvents. Part I. Time and temperature of setting. Part II. Cooling curves of soap-solvent systems. Deshpande K. B., Buch K. P.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 5, 321—322; 346—350 (англ.)

I. Измерены время и т-ра желатинизации (Ж) при охлаждении р-ров олеата Na в масле нуйол, пинене и ксилоле, а также стеарата Na в нуйоле и бензиловом спирте. Время Ж растет с уменьшением скорости охлаждения и с уменьшением конц-ии мыла. Т-ра Ж растет с конц-ией и не зависит от скорости охлаждения.

II. Анализ кривых охлаждения р-ров олеата и стеарата в нуйоле показывает, что при Ж выделяется тепло. Теплота Ж связана с уменьшением кинетич. энергии частиц в геле сравнительно с р-ром, она растет с увеличением конц-ии мыла в р-ре и почти не зависит от скорости охлаждения. Отношение теплоты Ж к абс. т-ре Ж приблизительно постоянно и не зависит от скорости охлаждения и конц-ии мыла — соотношение, аналогичное правилу Трутона для процесса испарения. И. Слоним

15002. Желатинизация золей кремневой кислоты. Часть III. Влияние катионов и анионов на время желатинизации. Часть IV. Возникновение предельного напряжения сдвига и структура золей кремневой кислоты. Сен, Гхош (Studies on the gelation of silicic acid sols. Part III. Cationic and anionic effects on the time of gelation. Part IV. On the development of yield value and structure of silicic acid sols. Sen K. C., Ghosh B. N.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 3, 209—210; № 6, 400—409 (англ.)

III. Изучено влияние электролитов — NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$, HCl, H_2SO_4 — на время желатинизации t золей кремневой к-ты, содержащих 3% SiO_2. t измерялось при 55° в интервале pH 0—3,5. При постоянном pH $<pH_0$ значение, соответствующее максимуму t (часть II, РЖХим, 1957, 4054), уменьшение t в присутствии электролита тем сильнее, чем выше валентность катиона. С ростом pH влияние валентности катиона уменьшается, но начинает сказываться влияние валентности аниона. Электроосмотич. методом показано, что при $pH<pH_0$ колл. частицы заряжены положительно, а при большем — отрицательно. В области максимума t заряд частиц равен 0 или очень мал. Авторы считают, что явление коагуляции и адсорбции ионов не играют большой роли при желатинизации золей кремневой к-ты. И. Слоним

IV. Процесс желатинизации золей кремневой к-ты (I) исследовался турбидиметрически и вискозиметрически. Скорость изменения мутности τ золей нарастает с течением времени, проходит через максимум и далее постепенно снижается. Время прохождения через максимум примерно соответствует времени желатинизации t_1; по-

этому последнее может быть определено из графика ($d\tau/dt$, t). Вязкость η свежеприготовленных золей I весьма мала; по мере старения золей η возрастает, причем $d^2\eta/dt^2 > 0$, а вблизи t_1 происходит резкий скачок η до трудно измеримой величины. Подобная зависимость η от t обусловлена агрегацией частиц I, степень которой вблизи t_1 приближается к 100 (оценка производилась по ф-ле Штаудингера). Появление структуры в золях оценивалось по предельному напряжению сдвига (ПНС), определяемому из графика (dv/dt, p), где dv/dt — скорость истечения (*см³/сек*) в вискозиметре Бингама при давлении p. Появление структуры зависит от способа приготовления золя. ПНС возникает при $t \approx 0,75$, 0,80 и 0,86 t_1 в золях, приготовленных соответственно посредством HCl, H_2SO_4 и H_3PO_4 при комнатных т-рах. Встряхивание предотвращает образование макроструктур, но не препятствует возникновению микроструктур (агрегатов) в золях I. Прекращение встряхивания (при $t \approx t_1$) ведет к быстрому гелеобразованию. Ультрафильтрация золей I, полученных с HCl, позволяет заключить, что существенная агрегация начинается при комнатных т-рах вблизи $t \approx 0,82$ t_1.

С. Френкель

15003. **Ориентация в силикагелях, вызываемая действием звука. Х о л ь ц а п ф е л ь, Ш р и в е р** (Durch Schall erzwungene Orientierung in Kieselgelen. H o l z a p f e l L., S c h r i e v e r K.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 14, 322 (нем.)

Изучено действие звукового облучения резонансной частоты в области 30—300 *гц* на гели, образующиеся при действии HCl, HBr, HJ на силикат калия. С увеличением длительности облучения от 10 мин. до 8—10 час. интенсивность линий на рентгенограммах силикагеля сильно возрастает. Сравнение рентгенограмм силикагелей, полученных в присутствии различных к-т, показывает, что характер р-ций кристаллизации, вызываемых резонансным звуковым облучением, зависит от присутствующих в силикагеле ионов.

И. Слоним

15004. **Влияние соли на температуры перехода при дренаже пленок. Э п с т е й н, В и л ь с о н, Г е р ш м а н, Р о с с** (Film drainage transition temperatures — salt effect. E p s t e i n M. B., W i l s o n A., G e r s h m a n J., R o s s J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1051—1054 (англ.)

В продолжение предыдущего сообщения (РЖХим, 1956, 39254) изучено влияние сильных электролитов на т-ры переходов $T_{(п)}$ от медленного к быстрому дренажу при нагревании пленок водн. р-ра смеси лаурилсульфата Na (I) и лаурилового спирта (II) разных конц-ий C. Прибавление NaCl или Na_2SO_4 уменьшает T (п). По положению перегибов на изотермах T(п) в координатах (C (I), C (II)) определена величина крит. конц-ии мицеллообразования c(кр) для I; при C(NaCl) = 0; 0,02; 0,10 M c(кр) = 0,226; 0,112; 0,0390%. При C(NaCl) = const сохраняется найденная ранее зависимость T (п) от величины молярного соотношения I : II в мицеллах (М). Рассматривая поверхностный слой и М в р-ре как две квазифазы, авторы рассчитали теплоту перехода ΔH; при C (NaCl) = 0; 0,02; 0,10 M ΔH=17,2; 20,2; 24,2 *ккал/моль*. В присутствии 0,02 M NaCl в системе I + II + H_2O в зависимости от соотношения конц-ий C (I) : C (II) образуются два аддукта состава : 2 моля I + 1 моль II и 1 моль I + 1 моль II; аддукты содержат лишь следы соли. Зависимость T (п) от соотношения I : II в М, но не от общего кол-ва М, авторы объясняют тем, что М служат буферным резервуаром, поддерживающим постоянное соотношение I : II в водн. фазе и в поверхностной пленке. В системах, содержащих лишь один поверхностноактивный компонент, медленный дренаж не наблюдается.

И. Слоним

15005. **О механизме трехфазного эмульгирования при «бисерной» полимеризации. В е н н и н г** (Über den Mechanismus der dreiphasigen Emulgierung bei der Perlpolymerisation. W e n n i n g H.), Makromolek.Chem., 1956, **20**, № 3, 196—213 (нем.; рез. англ.)

Изучено влияние поверхностноактивных в-в и объемного соотношения фаз на образование эмульсий (Э) стирола, стабилизированных порошкообразными эмульгаторами. Э стирола в водн. р-ре, стабилизированная порошком $BaSO_4$, представляет собой 3-фазную систему. Степень эмульгирования и характер образующейся Э зависит от краевого угла α на границе трех фаз — стирола, водн. р-ра и частицы эмульгатора. Прибавление алкилсульфата Na (I) изменяет величину α. Показано, что при весовом соотношении I : $BaSO_4$ = 0—0,003 образуется Э стирола в воде, $\alpha < 90°$. При I : $BaSO_4$ = 0,003—0,3 частицы $BaSO_4$ покрыты слоем адсорбированных молекул I, обращенных углеводородной цепью наружу, поверхность частиц гидрофобна, $\alpha > 90°$, и образуется Э воды в стироле. При проведении полимеризации в такой системе получается не порошок полимера, а губчатая масса с включениями водн. р-ра. Дальнейшее увеличение отношения I : $BaSO_4$ снова ведет к обращению Э. На частицах $BaSO_4$ адсорбируется второй слой молекул I полярными группами наружу, они становятся гидрофильными, переходят в водн. фазу и образуется Э стирола в воде. По величине адсорбции C_{18}— алкилсульфокислот на $BaSO_4$ определена его уд. поверхность порядка 10—12 *м²/г*, в согласии с величиной, получаемой методом БЭТ. Рассчитанная по ситовому анализу общая поверхность полистирола, полученного при полимеризации в Э, стабилизированной $BaSO_4$, равна $^1/_4$ поверхности $BaSO_4$; очевидно, капля стирола в Э покрыта сплошным слоем частиц порошка. Прибавление пептизаторов, напр. цитрата K, уменьшает адгезию между частицами порошка и ухудшает его эмульгирующее действие. Устойчивость 3-фазных Э максимальна при объемном соотношении стирол : вода в пределах от 1,5 : 1 до 1 : 1,5 как для прямых, так и для обращенных Э.

И. Слоним

15006. **О зависимости тонкого размола твердых тел от атмосферы, в которой производится размол. Р ё т т и г** (Über die Feinstmahlung fester Stoffe in Abhängigkeit von der Mahlatmosphäre (Realbeispiel Magnetitpulver). R ö t t i g E r n s t), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 6, 366—368 (нем.)

При тонком размоле твердых в-в уменьшение потребной энергии и увеличение эффективности процесса могут быть достигнуты при проведении размола в атмосфере газа, адсорбирующегося на частицах и предохраняющих их от слипания. Показано, напр., что при тонком размоле магнетита в атмосфере CO_2 получается порошок со значительно более мелкими частицами, более высоким насыпным весом и коэрцитивной силой, чем при размоле на воздухе. Благоприятное действие атмосферы CO_2 связано, по-видимому, с образованием карбоната на поверхности частиц.

И. Слоним

15007. **Размеры, подвижность и заряд многозарядных ионов. Н о л а н, О'К о н н о р** (Size, mobility and charge of multiply charged ions. N o l a n P. J., O'C o n n o r T. C.), Proc. Roy. Irish Acad., 1955, **A57**, № 10, p. 161—171 (англ.)

Для установления соотношения между подвижностью W, коэфф. диффузии D и зарядом n частиц (Ч), получающихся при пропускании пузырьков воздуха через воду, измерены общая конц-ия Ч Z и конц-ия незаряженных Ч (N_0), а также конц-ия Ч при выходе из диффузионного сосуда. Указаны методы расчета D, W, n. Вычисленные по D радиусы Ч через 20 сек. после получения: $R = (0,7—2,7) \cdot 10^{-6}$ *см*; $W = (0,001—0,05)$ *см² сек⁻¹·в⁻¹*; W уменьшается при увеличении R; n изменяется обратно пропорционально R^2. Для самых медленных Ч $n = 7$ электронам, для самых быстрых $n = 127$ электронам. Величина Z/N_0 уменьшается со временем,

достигая равновесных значений, близких к найденным в работе (Nolan P. J., Kennan E. L., Proc. Roy. Irish Acad., 1949, 52, 171). Согласно теории, $W/nD = e/kT$, где e — заряд электрона, откуда для $T = 273 + 16{,}8°$, $W/nD = 40$. Из опытных данных эта величина равна в среднем 4,5. Такое расхождение авторы объясняют отсутствием термич. равновесия между Ч и молекулами воздуха. А. Городецкая

15008 К. Элементы физической химии коллоидов. Минц, Столярчик (Elementy fizykochemii koloidów. Minc Stefan, Stolarczyk Lech. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 292 s., il., 30.20. zł) (польск.)

15009 Д. Влияние температуры на величину и скорость набухания. Вердеревская Н. Д. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1956

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных соединений* и рефераты Структурно-механич. св-ва 17898, 16010, 16011, 16013, 16014. Суспензии и эмульсии 17898. Аэрозоли 17902, 17961, 17963, 17965, 17966, 18013—18015, 18035, 16037—16040. Оптич. св-ва 16013

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

15010. Новое в неорганической химии. Клемм (Neuere Entwicklungen in der anorganischen Chemie. Klemm Wilhelm), Österr. Chem.-Ztg, 1956, **57**, № 19—20, 261—272 (нем.)

15011. Результаты исследований в области неорганической химии [в Венгрии] за 1954—1955 гг. Сабо (Az 1954—1955. évi kutatások eredménye a szervetlen kémia területén. Szabó Zoltán), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1956, **8**, № 1, 157—166 (венг.)

15012. Получение элементарного титана через сульфид. Шварц, Кёстер (Darstellung des elementaren Titans über das Sulfid. Schwarz Robert, Köster Alfred), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 1—2, 1—4 (нем.)

Смесь сульфидов Ti получают пропусканием смеси $H_2S + CS_2$ над нагретой до 900—1000° TiO_2, помещенной в графитовый тигель. Р-ция заканчивается за 8 час. и приводит к образованию темно-зеленого в-ва, в котором авторы предполагают смесь Ti_2S_3 и TiS_2. В результате пропускания над этой смесью, нагретой в графитовом тигле до 1800°, тока H_2 образуется карбид Ti, содержащий 2,2% S. При нагревании в атмосфере Ar смеси сульфидов с избытком порошкообразного Al образуется Al_2S_3 и сплав Ti с Al. При использовании в качестве восстановителя Ca или CaH_2 и последующей отмывке продукта р-ции разб. к-тами и CH_3OH получается 85%-ный титан, содержащий O и H. Для получения металла с содержанием Ti 98—99% в качестве восстановителя применяют металлич. Mg. Смесь сульфидов с 2-кратным кол-вом Mg-порошка брикетируют и таблетки помещают в железный цилиндрич. сосуд; пропуская медленный ток Ar, нагревают таблетки 30 мин. при 1000°, охлаждают продукт р-ции в токе Ar и растворяют сульфид Mg и непрореагировавший Mg в 1 н. HCl без доступа воздуха. Обычно растворение производят при одновременном пропускании CO_2, а затем отфильтровывают Ti без доступа воздуха, промывают его водой и CH_3OH и высушивают в вакууме. Поглощенный H_2 удаляют нагреванием Ti в высоком вакууме между 250 и 700°. Затем Ti спекают в течение 1 часа в высоком вакууме или в атмосфере Ar для получения непирофорного продукта. Н. Полянский

15013. О высших трансурановых элементах. Аттерлинг, Меландер (Om högre transurana element. Atterling Hugo, Melander Lars), Kosmos. Fys. uppsatser, 1955, **33**, 108—133 (швед.) Обзор. Библ. 5 назв. В. Штерн

15014. О превращениях оксиацетата бериллия. Хендус, Хардт (Über die Umwandlungen des Berylliumoxyacetats. Hendus H., Hardt H. D.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 5-6, 265—267 (нем.)

На основании анализа рентгенограмм установлены соотношения между тремя модификациями $Be_4O(OOCCH_3)_6$: кубич. (α), моноклинной (β) и высокотемпературной модификацией (γ). α- при 148° превращается в γ-модификацию, при медленном охлаждении происходит обратный переход $\gamma \rightarrow \alpha$. При быстром охлаждении из γ- образуется β-модификация, способная при нагревании обратно переходить в γ. Переход $\beta \rightleftarrows \gamma$ происходит при сравнительно небольшом изменении решетки и является энантиоморфным превращением высшего порядка. β-Модификация при комнатной т-ре неустойчива и превращается в α со скоростью, зависящей от размера кристаллов. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ является, по-видимому, монотропным превращением и необратим. И. Слоним

15015. Получение и свойства гидрида магния. Фрейндлих, Клодель (Préparation et propriétés de l'hydrure de magnésium. Freundlich W., Claudel B.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 967—970 (франц.)

В результате пиролиза MgC_2H_5Br или MgC_2H_5J в атмосфере N_2, длящегося 12 час. при 220°, образуется MgH_2 согласно ур-нию: $2MgC_2H_5X \rightarrow MgH_2 + 2C_2H_4 + MgX_2$. Выделение газов начинается уже при 175°. Пиролизат быстро изменяется на воздухе, причем MgH_2 переходит в MgO, а $MgBr_2$ образует $MgBr_2 \cdot 6H_2O$. Между 280 и 350° MgH_2 разлагается на элементы. Остаток от нагревания пиролизата при 400° состоит из $Mg + MgBr_2 + C$. Рентгенографич. исследование MgH_2, полученного при 220°, показало, что он имеет ту же структуру, что и гидрид Mg, полученный из элементов. Однако, в отличие от MgH_2, полученного пиролизом MgC_2H_5X, этот гидрид устойчив на воздухе. MgH_2 не восстанавливает Sb_2S_3, Bi_2O_4 и ZnO путем твердофазных р-ций. Восстановление Bi_2O_4 при 270° и Sb_2S_3 при 370° авторы объясняют действием H_2, выделяющегося при разложении MgH_2. Р-ция разложения MgH_2, по крайней мере в исследованных условиях, необратима. MgH_2 может быть также получен разложением $Mg(C_2H_5)_2$, причем выход гидрида сильно зависит от т-ры пиролиза. Оптимальная т-ра разложения $Mg(C_2H_5)_2$ равна 220°. В этом случае, как и при разложении MgC_2H_5X, наблюдается лишь частичное превращение $Mg(C_2H_5)_2$ в MgH_2 и C_2H_4. Н. Полянский

15016. Неполная диссоциация гидрата закиси таллия. Белл, Панкхерст (The incomplete dissociation of thallous hydroxide. Bell R. P., Panckhurst M. H.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 725—729 (англ.)

Результаты определения конц-ии OH^- в р-ре TlOH путем измерения скорости р-ции $C_2H_5NO_2 + OH^- \rightarrow [C_2H_4NO_2]^- + H_2O$, а также результаты измерений УФ-спектров поглощения р-ров TlOH указывают на непол-

ную диссоциацию TlOH. Термодинамич. константа диссоциации TlOH при 25° равна 0,14 (из кинетич. данных) и 0,2 (из оптич. данных). Известные данные о свойствах TlOH не дают достаточно убедительных доказательств наличия в TlOH ковалентной связи. И. Рысс

15017. **О составе и свойствах боридов бериллия.** **Марковский Л. Я., Кондрашев Ю. Д., Капутовская Г. В.,** Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1045—1052

При исследовании системы Be — B обнаружено наличие фаз α, β и γ, различных по рентгенограммам, внешнему виду и физ.-хим. свойствам. В смесях, богатых Be, на рентгенограммах обнаружена и фаза δ, рентгенографически отличная от фазы α, но по хим. свойствам и внешнему виду сходная с ней. Состав фазы δ не установлен. Фаза α имеет состав Be_2B (I). При 1100° р-ция между Be и B при отношении 2 : 1 идет до конца с образованием I. I растворим в воде и к-тах; в разб. HCl — на холоду. При гидролизе I выделяются бороводороды (до 4 вес. % к навеске) и H_2 (2,5 моля на 1 моль I), образующийся за счет гидролиза бороводородов по ур-нию: $2Be_2B + 9H_2O \rightarrow 4Be(OH)_2 + B_2O + 5H_2$. I получается в виде плотных пористых спеков цвета красной меди. Плотность I при 20°, определенная пикнометрически в бензоле, 2,15—2,22. Рентгенографич. характеристика I: куб. система, a 4,661 $\pm$ $\pm$ 0,001 A, $n = 4$, ρ (рент) = 1,9, ф. гр. O_n^5, структура антитипа CaF_2. Координация атомов Be тетраэдрическая, B — восьмерная, расстояние Be — Be 2,33, B — B 3,30, Be — B 2,01 A. Структура I идентична структуре Be_2C. Фаза β имеет состав BeB_2 (II). Наиболее интенсивные линии II получаются при отношении Be : B = 1 : 2 при 1400°. II имеет темно-серый, почти стальной цвет, высокую твердость и хрупкость; его плотность 2,35. II окисляется HNO_3 и расплавленными карбонатами. Фаза γ имеет состав BeB_6 (III). Наиболее четкие линии на рентгенограмме получаются при отношении Be : B = 1 : 6 (т-ра р-ции до 1500°). III получается в виде рыхлого, мягкого порошка кирпично-красного цвета. Плотность III 2,33. III разлагается HNO_3. II и III не растворимы в воде и HCl; структура II и III не установлена. По мере увеличения %B в системе Be — B уд. электрич. сопротивление боридных спеков резко возрастает и составляет 0,004; 18,2 и 34,6 *ом/см*³ соответственно для I, II и III. Ю. Муромский

15018. **Метаниобаты кальция и бария и их гидраты.** **Крылов Е. И., Алексеев Ю. И.,** Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1052—1057

Добавлением известковой или баритовой воды к р-ру $KNbO_3$ в 1 н. KOH осажден метаниобат Ca(Ba) по р-ции: $Ca(OH)_2 \cdot aq + 2KNbO_3 = Ca(NbO_3)_2 \cdot aq + 2KOH$. Метаниобаты Ca и Ba, высушенные при 110°, имели состав $Ca(NbO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (I) и $Ba(NbO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (II). Соединения I и II — кристаллич. белые в-ва, мало растворимые в воде. С помощью Nb^{95} определена растворимость I и II при 15°, равная $1{,}47 \cdot 10^{-5}$ и $0{,}974 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* соответственно. Методом обезвоживания при непрерывно повышающихся т-рах обнаружено существование $Ca(NbO_3)_2 \cdot H_2O$ и $Ba(NbO_3)_2 \cdot H_2O$, устойчивых в интервалах т-р 297—348° и 228—254° соответственно. I полностью обезвоживается при 483° с образованием $Ca(NbO_3)_2$ (III), т. пл. 1310±20°; II — при 326° с образованием $Ba(NbO_3)_2$ (IV), т. пл. 1285 ± 20°. Рентгенографически найдено, что метаниобаты щел.-зем. металлов обладают решетками типа флюорита. Для I, II, III и IV параметры решеток a равны соответственно 8,41; 9,02; 8,35 и 8,77. Плотность III и IV равна: ρ 3,776 и 4,046, ρ (рент.) 3,65 и 4,09. Ю. Муромский

15019. **Об арсенатах натрия и о природе трехзамещенных псевдофосфатов, арсенатов и ванадатов натрия.** **Герен** (Sur les arséniates de sodium et sur la nature des pseudophosphates, arséniates et vanadates trisodiques. Guérin Henri), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 2, 156—159 (франц.)

В результате исследования системы As_2O_5—Na_2O—H_2O при 20° установлено, что к-та $4As_2O_5 \cdot 5H_2O$ существует только в контакте с р-ром, содержащим 70,5% As_2O_5. В равновесии с р-ром, содержащим 64—70,5% As_2O_5(3% Na_2O), существует $3As_2O_5 \cdot Na_2O \cdot 6H_2O$, склонный к гидролизу. Также склонен к гидролизу $2As_2O_5 \cdot Na_2O \cdot 5H_2O$, устойчивый в р-ре с 61—64% As_2O_5(3—8% Na_2O). Ортоарсенат $NaH_2AsO_4 \cdot 7H_2O$ существует в р-рах с 41—61% As_2O_5(8—14,5% Na_2O) и отличается высокой растворимостью (199 *г* в 100 *г* воды). Менее растворимый $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (85 *г* в 100 *г* воды) находится в равновесии с р-рами с 20—41% As_2O_5 (12,5—15% Na_2O). $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ устойчив в р-рах с 10,4—20% As_2O_5 (7,6—12,5% Na_2O). Кристаллографически идентичная с этим арсенатом соль $Na_3AsO_4 \cdot 0{,}25 NaOH \cdot 24H_2O$ существует в р-ре с 0,2—9% As_2O_5 (7—27% Na_2O). При добавлении 2-замещенного арсената Na к холодному или горячему р-ру NaOH при кон-ции Na_2O 27—34% выпадают кристаллы $Na_3AsO_4 \cdot 8H_2O$, форма которых зависит от т-ры р-ра NaOH. Из р-ра с 34% Na_2O выпадают кристаллы, предположительно $Na_3AsO_4 \cdot 4H_2O$; в контакте с маточным р-ром последняя постепенно переходит в игольчатые кристаллы $Na_3AsO_4 \cdot 3H_2O$. Из р-ров с конц-ией NaOH >40,5% выпадает $NaOH \cdot H_2O$. Псевдоарсенаты, являющиеся продуктом замещения части кристаллизационной воды арсената молекулами NaOH, и аналогичные им фосфаты и ванадаты Na, автор рассматривает не как смешанные кристаллы, а как продукты внедрения. Н. Полянский

15020. **Химия нитрозильной группы (NO).** **Аддисон Ч. Ч., Льюис Дж.,** Успехи химии, 1956, 25, № 9, 1120—1148

Перевод. См. РЖХим, 1956, 3633.

15021. **Явления полимеризации-деполимеризации в фосфатно-метафосфатных системах при высоких температурах. IV. Реакции конденсации кислых фосфатов щелочных металлов.** **Остерхелд, Марковиц** (Polymerization and depolymerization phenomena in phosphate-metaphosphate systems at higher temperatures. IV. Condensation reactions of alkali metal hydrogen phosphates. Osterheld R. K., Markowitz M. M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 863—867 (англ.)

В развитие предыдущего исследования (Часть III, РЖХим, 1956, 18751) методами хим., термич. и рентгенографич. анализа изучена дегидратация кислых ортофосфатов Li и Cs. LiH_2PO_4 при 189° переходит в пирофосфат по р-ции $2LiH_2PO_4 \rightarrow Li_2H_2P_2O_7 + H_2O$. Пирофосфат, устойчивый при 189°, быстро дегидратируется при 277°, превращаясь в метафосфат: $nLi_2H_2P_2O_7 \rightarrow 2(LiPO_3)_n + nH_2O \cdot (LiPO_3)_n$ плав. при 656°; при быстром охлаждении расплава образуется стеклообразная прозрачная растворимая в воде фаза, экзотермически кристаллизующаяся при 359°. Попытки получения Li_2HPO_4 оказались безуспешными. CsH_2PO_4 при 233° превращается в метафосфат с цепью до 112 PO_3^-, т. пл. 735°. Аналитически показано образование $Cs_2H_2P_2O_7$ в качестве промежуточного продукта при суммарной р-ции: $nCsH_2PO_4 \rightarrow (CsPO_3)_n + nH_2O \cdot Cs_2HPO_4$ при 339° переходит в $Cs_4P_2O_7$, т. пл. 965°. Термич. разложение 1-замещ. ортофосфатов, по мнению авторов, можно рассматривать как переход от конденсации анионов через водородную связь к конденсации через кислородные мостики. Т-ра разложения уменьшается с уменьшением радиуса катиона. Катионы с меньшими радиусами сильнее поляризуют атомы O и в большей мере ослабляют связи O—H и O—P. У 2-замещ. ортофосфатов число во-

дородных связей должно быть меньше и т-ра разложения выше, чем у 1-замещенных. И. Слоним

15022. Исследование конденсации молибдат-ионов. **Плшко, Лишка** (Príspevok k sledovaniu kondenzácie molybdènanových iónov. Plško E., Liška M.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 7, 416—420 (словац.; рез. русс., нем.)

С применением интерферометрич. метода показано, что при титровании водн. р-ра Na_2MoO_4 сильными к-тами на кривой зависимости показателя преломления от состава р-ра при отношении Mo : H^+ = 2 : 3 имеется перегиб, указывающий, по мнению авторов, на образование метамолибдат-иона. Аналогичные перегибы наблюдались при прибавлении сильных к-т к р-ру K_2CrO_4 при отношении Cr : H^+ = 1 : 1. В. Штерн

15023. Экстрагируемые арсониевые и фосфониевые соли. Циглер, Глемзер (Extrahierbare Arsonium- und Phosphonium-Salze. Ziegler Max, Glemser O.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 16, 522 (нем.)

Соль Fe(3+) и феррона (7-йод-оксихинолин-5-сульфокислоты) образует в водн. р-рах с арсониевыми и фосфониевыми солями зеленые осадки, извлекаемые $CHCl_3$, не растворяющим феррона. $CHCl_3$ извлекает с красно-оранжевой или зеленой окраской и продукты взаимодействия арсониевых и фосфониевых солей с соединениями нитрозо-R-соли с Co(2+) или Fe(2+). Хлорид тетрафениларсония осаждает из р-ров пентаванадатов желтый осадок, извлекаемый $CHCl_3$; аналогично ведут себя бесцветные фосфаты, арсенаты и ванадаты. И. Рысс

15024. Об окислах серы состава S_nO_2. Геринг, Роммель (Zur Kenntnis der Polyschwefeloxyde. Goehring Margot, Rommel Ewald), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 7, 422—423 (нем.)

При р-ции H_2S, меченного S^{35}, с SO_2 в органич. р-рителе образуются окислы S_nO_2 (где n = 8—16), в которых даже при избытке SO_2 ~60% S происходит из H_2S. В образующейся при их распаде по ур-нию $S_nO_2 \rightarrow (n-1) S + SO_2$ элементарной сере содержится 66%, а в SO_2 — лишь 13% серы, перешедшей в S_nO_2 из H_2S. Авторы объясняют полученные результаты тем, что первоначально образуется элементарная сера с высокоактивной цепной молекулой, причем 2/3 атомов S в цепи происходит из H_2S. Затем присоединяется молекула SO_2 и получается S_nO_2 в двух формах: 1) с 2 атомами O на одном конце цепи и 2) с 1 атомом O на каждом конце. При образовании формы (2) атом O перемещается вдоль полисульфидной цепи. Конечный продукт содержит 75% формы (1) и 25% формы (2); при распаде формы (1) получается нерадиоактивная SO_2, при распаде формы (2) половина молекул SO_2 содержит S^{35}. И. Слоним

15025. К химии трехокиси серы. VIII. Получение и свойства полисульфурилхлоридов; трисульфурилхлорид $S_3O_8Cl_2$. Леман, Ладвиг (Zur Chemie des Schwefeltrioxyds. VIII. Darstellung und Eigenschaften von Polysulfurylchloriden; Trisulfurylchlorid, $S_3O_8Cl_2$. Lehmann Hans-Albert, Ladwig Gerhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1—3, 1—9 (нем.)

Тщательно высушенный CCl_4 реагирует с избытком SO_3 при ~45° по ур-нию $CCl_4 + nSO_3 \rightarrow COCl_2 + S_nO_{3n-1}Cl_2$. Частично образуется $S_2O_5Cl_2$ (I), но не SO_2Cl_2; остаток после отгонки I в вакууме испытывает при 76—90° крекинг и отщепляет SO_3 и $S_3O_8Cl_2$ (II). Если не нагревать смесь при удалении SO_3 и I выше 48°, то отношение S : Cl в остатке растет с увеличением исходного избытка SO_3 вплоть до соответствующего n = 5. Для получения II рекомендуется смешать SO_3 и CCl_4 (3 : 1) и ввести несколько капель конц. H_2SO_4; вследствие экзотермич. р-ции смесь мгновенно разогревается до ~ 80°; после замедления выделения $COCl_2$ (~1 час) смесь нагревают при 80° до прекращения выделения $COCl_2$ и фракционируют в вакууме. II не растворим в конц. H_2SO_4, хорошо растворим в C_6H_6, CCl_4 и $C_2H_4Br_2$, не реагируя с ними, кратковременно устойчив к действию ледяной воды. Т. пл. II равна — 18,7°, но он легко переохлаждается до —100°. Выше 116° при атмосферном давлении начинается р-ция II→I + SO_3, бурно протекающая при 153°. Т. кип. II 57°/2 *мм*, 61°/2,5 *мм* и 75°/5 *мм*; экстраполированная нормальная т. кип. ~235°, теплота испарения ~11 *ккал/моль*. При р-ции II с безводн. NH_3 без охлаждения образуется оранжевое в-во, содержащее S в низших степенях окисления; при т-ре <6° образуется бесцветная гигроскопич. смесь, содержащая $NH_4SO_3NH_2$, $(NH_4)_3N(SO_3)_2$ и $SO_2(NH_2)_2$ и не содержащая трисульфуриламида. Из продукта р-ции II с р-ром $(C_2H_5)_2NH$ в CCl_4 при—10° выделена диэтиламмониевая соль N,N-диэтиламидосульфоновой к-ты $(C_2H_5)_2NH_2[O_3SN(C_2H_5)_2]$. Часть VII, РЖХим, 1955, 7329. И. Рысс

15026. О низших гидроокисях молибдена. Глемзер, Луц, Мейер (Über niedere Molybdänhydroxyde. Glemser Oskar, Lutz Gertrud, Meyer Gerhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 173—180 (нем.)

При восстановлении MoO_3 цинком в конц. HCl получен оливково-зеленый кристаллич. $Mo_5O_5(OH)_{10}$ (I), соответствующий степени окисления $MoO_{2,00}$. I мало устойчив и весьма чувствителен к действию воздуха; выделение и высушивание производилось в описанном ранее (Glemser O., Naumann Ch., Z. anorgan und allgem. Chem., 1951, **256**, 288) приборе. Под р-ром HCl I устойчив; на воздухе свежеполученный I окисляется со взрывом; в воде, содержащей O_2, окисляется до бордово-красного $Mo_5O_7(OH)_8$, затем до синих $Mo_2O_4(OH)_2$ и $Mo_4O_{10}(OH)_2$ и, наконец, до MoO_3; осаждает Ag из $AgNO_3$. При 90° в вакууме I отдает H_2 и переходит в $Mo_5O_7(OH)_8$. По-видимому, два атома H в I связаны слабее остальных, и его ф-лу можно писать $H_2Mo_5O_7(OH)_8$. При кипячении со щелочью I отдает $2H_2$ и превращается в коричневый кристаллич. $Mo_5O_8(OH)_8$ (II), соответствующий степени окисления $MoO_{2,40}$. При нагревании II при давлении паров H_2O 10 торр. он отщепляет H_2O при 165—175°, после чего остается смесь MoO_2 и MoO_3. На воздухе II синеет, конц. HNO_3 окисляет его до MoO_3, Zn+HCl восстанавливают до I. Полученные I и II хорошо укладываются в разработанную авторами схему генотипич. гидроокисей — производных MoO_3. Приведены порошкограммы полученных гидроокисей. И. Слоним

15027. Двойные окислы четырехвалентного молибдена. Мак-Карролл, Уорд, Кац (Ternary oxides of tetravalent molybdenum. McCarroll William H., Ward Roland, Katz Lewis), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2909—2910 (англ.)

Ряд двойных окислов Mo (4+) получен нагреванием в запаянных кварцевых трубках в вакууме смесей теоретич. кол-в компонентов, соответствующих ур-ниям $CaO + MoO_2 \rightarrow CaMoO_3$ (I), $6Fe_2O_3 + 8Mo + 10MoO_3 \rightarrow 3Fe_4Mo_6O_{16}$ (II) и $4\ MO + 6MoO_2 \rightarrow M_4Mo_6O_{16}$, где M = Mg (III), Zn (IV) и Co (V). В последней р-ции допустим избыток Mo до 50%. Вопреки Шольдеру (РЖХим, 1955, 51709) $MgMoO_3$ не был получен. I обладает моноклинной решеткой, $a = c$ =7,80±0,01, b 7,77±±0,01 A, β 91°23′±6′, z=8, ρ (рент.) 5,17, ρ 5,20±0,05. Изоморфные III± и IV имеют гексагональные решетки: a (точность 0,005 A) 5,761 и 5,775 c (точность ±0,01 A) 9,893 и 9,915, ρ (рент.) 5,43 и 6,33, ρ 5,30±±0,06 и 6,23±0,06. Порошкограммы II и V идентичны порошкограммам III и IV. И. Рысс

15028. **Фториды металлов как кислоты во фтористоводородных системах. Мак-Коли, Хигли, Лин** (Metal fluorides as acids in the hydrogen fluoride system. McCaulay D. A., Higley W. S., Lien A. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3009—3011 (англ.)

Растворение алкилбензолов (А) в жидком HF связано со слабыми основными свойствами А. Равновесие $A + HF \rightleftarrows (AH)^+ + F^-$ сдвигается вправо при введении в-в, играющих роль к-т по Льюису, связывающих F^- в комплексы. Изучено экстрагирование эквимолярного р-ра *м*- и *п*-ксилола (**I**) в *н*-гептане, содержащего 60 об. % *н*-гептана, действием HF в присутствии ряда фторидов или в-в, способных превращаться в фториды при действии HF. Р-ры TiF_4 (**II**), NbF_5 (**III**) и TaF_5 (**IV**) в HF играют роль сильных к-т, извлекая при 20—25° соответственно 0,44, 0,99 и 0,93 моля **I** на моль фторида (далее это отношение обозначено *z*); молярное отношение экстрагированных *м*- и *п*-**I** (α) соответственно равно 15, 12 и 13. Одновременно растет и растворимость **II**, **III** и **IV** в результате образования $Ti_2F_9^-$, NbF_6^- и TaF_6^-. Более слабой к-той является PF_5 (**V**) при парц. давл. 10 *атм* (*z* 0,3, α 10). SiF_4 (20 *атм*), BaF_2, PbF_2, BiF_3, SbF_3, CrF_3, ZrF_4, WF_6, ZnF_2, а также $SnCl_4$, $GeCl_4$, $MoCl_5$, ThO_2, CuO и $CdCO_3$ не способствовали или мало способствовали растворению **I**. Так как величины α при применении **II**, **III**, **IV** и **V** близки к найденным для $HF + BF_3$ (РЖХим, 1955, 21143) и так как смеси HF и **II** вызывают изомеризацию и диспропорционирование А, подобные вызываемым действием $HF + BF_3$, авторы считают, что во всех случаях А образуют одни и те же комплексные катионы. И. Рысс

15029. **Получение кислотно-стабилизированных субгалогенидов из растворов металлов в расплавленных галогенидах металлов. Корбетт, Мак-Маллан** (The preparation of acid-stabilized subhalides from molten metal-metal halide solutions. Corbett John D., Mc Mullan Richard K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2906—2907 (англ.)

Трудность выделения соединений низшей степени окисления из р-ров металлов в их расплавленных галогенидах авторы объясняют тем, что имеющий основной характер галогенид-ион стабилизирует более кислую высшую степень окисления металла. В присутствии сильно кислого $AlCl_3$ удается получить устойчивые соединения Bi(1+), Cd(1+) и Ga(1+). Растворимость Bi в $BiCl_3$ при 260° соответствует 46%-ному переходу в BiCl, после затвердевания получается черная смесь. В присутствии $AlCl_3$ при 260° количественно протекает р-ция $BiCl_3 + 2Bi + 3AlCl_3 = 3BiAlCl_4$ и получается в-во с **т. пл. 253°**, каштановое в куске и красно-коричневое в порошке; на воздухе в-во темнеет, в воде, диоксане и спирте диспропорционируется на металл и тригалогенид. Растворимость Cd в $CdCl_2$ при 740° соответствует 17,6%-ному превращению в Cd_2Cl_2, после остывания получается черная смесь. При 330° Cd растворяется в смеси $2AlCl_3 + CdCl_2$ в кол-ве, отвечающем переходу в Cd (1+) на 71,5%; при этом получается светло-серая масса, при растворении идет диспропорционирование. При растворении Ga в смеси Ga_2Cl_4 с $AlCl_3$ идет р-ция $Ga(GaCl_4) + 2Ga + 4AlCl_3 = 4GaAlCl_4$; получается белый продукт с т. пл. 175°. Все описанные твердые продукты диамагнитны, их рентгенограммы отличаются от рентгенограмм смесей компонентов. И. Слоним

15030. **Важный вклад советских ученых в область химии комплексных соединений—принцип *транс*-влияния. Спаку, Алфандари** (O importanta contribuţie a savanţilor sovietici la chimia combinaţiilor complexe: principiul influenţei in trans. Spacu P., Alfandari J.), An. Rom. Sov. Ser. chim., 1956, **10**, № 3, 5—40 (рум.)

Обзор. Библ. 11 назв. В. Штерн

15031. **Комплексные галогениды, содержащие одно- и двухвалентную медь. Брауэр, Эйхнер** (Kupfer (I, II)-halogenide. Brauer G., Eichner M.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 118—128 (нем.)

Существующие, по-видимому, в водн. р-рах комплексные галогениды, содержащие одновременно Cu(1+) и Cu(2+), не удается выделить в виде твердых кристаллич. соединений. Более устойчивыми являются комплексные галогениды,содержащие также NH_3 или En. Для получения таких комплексов CuO растворяют при кипячении в присутствии Cu в р-ре галогенида аммония (или галогенида En), причем происходит образование соли Cu(2+) и ее восстановление до Cu(1+), напр., $CuO + 2NH_4Cl \rightarrow CuCl_2 + 2NH_3 + H_2O$; $CuCl_2 + Cu \rightarrow 2CuCl$. Отфильтровывают р-р и оставляют на длительное время открытым. Cu(1+) частично окисляется кислородом воздуха, и, когда достигается оптимальное отношение Cu(1+) : Cu(2+), выпадают кристаллы комплекса. $Cu_3Cl_4(NH_3)_4 \cdot H_2O$ ($2CuCl \cdot CuCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$) (**I**) —темно-синие, блестящие кристаллы, не устойчивые на воздухе и сохраняющиеся лишь в маточном р-ре и в атмосфере N_2 на холоду. Вода, CH_3OH и C_2H_5OH разлагают **I**; в абс. эфире, бензоле, анизоле, CCl_4 кристаллы **I** сохраняются долго. **I** растворяется в разб. NH_3; в разб. HCl разлагается. Рентгенограмма **I** соответствует куб. решетке с *a* 7,02 A, *n* = 2. $Cu_3Br_4(NH_3)_4$ ($2CuBr \cdot CuBr_2 \cdot 4NH_3$)—коричнево-фиолетовые иглы или призмы, устойчивые на воздухе, разлагающиеся при 110°, разлагающиеся в воде и разб. HCl, растворяющиеся в р-ре NH_3. $Cu_3J_4(NH_3)_4$ ($2CuJ \cdot CuJ_2 \cdot 4NH_3$)—черные листочки, устойчивые в атмосфере N_2, на воздухе распадающиеся через несколько часов, не растворимые в р-ре NH_3. Комплексные галогениды, содержащие En, значительно устойчивее, чем с NH_3, в сухом виде не разлагаются при 150°, медленно разлагаются под действием воды, не растворимы в спирте и эфире. Галогениды с En и Cl^- и Br^- растворимы в разб. NH_3, а с J^-— нерастворимы. Получены: $Cu_4Cl_5(En)_2$ ($3CuCl \cdot CuCl_2 \cdot 2En$) — сине-фиолетовые иглы; $Cu_3Br_4(En)_2$ ($2CuBr \cdot CuBr_2 \cdot 2En$)—фиолетовые иглы. $Cu_3J_4(En)_2$ ($2CuJ \cdot CuJ_2 \cdot 2En$) получается при большой конц-ии En в р-ре, красно-коричневые ромбоэдрич. кристаллы. После разбавления маточного р-ра выделяются серебристо-серые или сине-стальные листочки $Cu_2J_3(En)_2$ ($CuJ \cdot CuJ_2 \cdot En_2$). Авторы рассматривают описанные галогениды как многоядерные комплексы, содержащие по одному иону Cu^{2+}, координированному с четырьмя галогенид-ионами, и по 2 иона Cu^+, координированных с двумя галогенид-ионами и с двумя NH_3- или NH_2-группами. И. Слоним

15032. **Реакция 2-винилпиридина с хлорной медью. Падвин, Маттерн** (The reaction of 2-vinylpyridine with copper (II) chloride. Pudvin John F., Mattern J. Arthur), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2104—2105 (англ.)

Спектрофотометрически при 500, 610 и 640 $m\mu$ с использованием метода непрерывных изменений изучено комплексообразование $CuCl_2$ с 2-винилпиридином (Vp) в абс. спирте; установлено образование $Cu(C_7H_7N)Cl_2$ (**I**). Для **I** предположена плоская структура, в которой атом Cu связан с атомом N пиридина и двойной связью радикала винила. **I** получен в виде коричневого порошка р-цией безводн. $CuCl_2$ с Vp в 95%-ном спирте; **I** мало растворим в воде, но введение к-т резко увеличивает растворимость **I** вследствие гидратации: $[CuVpCl_2] \underset{H^+}{\overset{H_2O}{\longrightarrow}} [CuVp\ ClH_2O] \overset{+H_2O}{\rightleftarrows} [CuVp(H_2O)_2]^{2+}$. Введение слабых оснований вызывает появление интенсивной винно-красной окраски р-ра (образование $[CuVp\ OH\ (H_2O)]^+$);

сильные основания осаждают коричневато-черный $[CuVp(OH)_2]$. При введении Vp в водн. р-р $CuCl_2$ соединение I не образуется; выпадает светло-зеленый $5CuO \cdot 2CuCl_2 \cdot 7H_2O$. И. Рысс

15033. Комплексы меди с аллоксановой кислотой. Резник, Сесил (The copper complex of alloxanic acid. Resnik Robert A., Cecil Helene), Arch. Biochem. and Biophys., 1956, **61**, № 1, 179—185 (англ.)

Спектрофотометрически установлено, что аллоксан (I) не образует комплексов с Cu(2+); изменение спектра поглощения смеси I и Cu(2+) при повышении pH вызывается превращением I в аллоксановую к-ту (II), образующую комплексы с Cu(2+). Методом непрерывных изменений установлено, что при pH 6,5 образуется комплекс с отношением II : Cu=1, а при pH 11—комплекс с отношением II : Cu =2. И. Рысс

15034. Структуры комплексных ионов AgJ_2^- и $Ag_4J_6^{2-}$. Даллинга, Маккэр (The structure of the complex ions AgJ_2^- and $Ag_4J_6^{2-}$. Dallinga G., Mackor E. L.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 796—801 (англ.)

Растворимость AgJ в водно-ацетоновой смеси резко возрастает при введении KJ вследствие образования $K[AgJ_2]$ и $K_2[Ag_4J_6]$; ф-лы комплексов подтверждены измерением мол. весов методом ультрацентрифугирования. Из определенных рентгенографически кривых радиального распределения р-ров $NaAgJ_2$ в ацетоне (I) найдено, что в AgJ_2^- расстояния Ag—J 2,85 и J—J 4,70 A, угол J—Ag—J 111°; отклонение от прямолинейности указывает на значительное взаимодействие Ag^+ с I. Из аналогичных измерений р-ров, содержащих $Ag_4J_6^{2-}$, найдено, что в ионе имеются группировки AgJ_2^- с указанными выше расстояниями: другие расстояния: Ag—Ag 4,55, J—J 5,43 A. Ион $Ag_4J_6^{2-}$ может рассматриваться как часть незначительно деформированной решетки α-AgJ. И. Рысс

15035. Влияние состава и свойств растворителя на образование комплексов ионов серебра с хлорид-, бромид-, йодид- и роданид-ионами. Кратохвил, Тежак (The influence of the composition and the properties of the solvent on complex formation between silver and chloride, bromide, iodide, and thiocyanate ions. Kratohvil J., Težak B.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 774—780 (англ.)

При 20° изучена растворимость AgCl, AgBr, AgJ и AgSCN в присутствии избытка соответствующих анионов в обладающих одинаковыми диэлектрич. постоянными (ε) смесях воды и различных органич. в-в (CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH, глицерин, диоксан, ацетон). Растворимость солей возрастает с ростом конц-ии органич. компонента, а также с уменьшением ε смеси, способствующим упрочнению комплексных ионов в р-ре. При постоянном ε растворимость наиболее сильно растет в смесях H_2O с диоксаном и, в особенности, с ацетоном. Порядок констант устойчивости растет от 10^5 (в воде) до 10^{10} (в 82%-ном ацетоне) для AgCl, от 10^8 до 10^{13} для AgBr, от 10^{14} до 10^{18} для AgJ, и от 10^8 до 10^{13} для AgSCN. И. Рысс

15036. Некоторые новые стереохимические конфигурации в комплексах одно- и трехвалентного золота. Гаррис, Нюхольм, Стивенсон (Some new stereochemical arrangements of uni- and ter-valent gold. Harris C. M., Nyholm R. S., Stephenson N. A.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 687—693 (англ.)

Восстановлением фосфорноватистой к-той комплекса, образующегося из $HAuCl_4$ и *о*-фениленбисдиметиларсина (Diars) в водно-спирт. р-ре, получены бесцветн. комплексы $[Au(Diars)_2]X$, где X = Br, J (I), ClO_4 (II), пикрат, AuJ_2, CuJ_2; на основании близости дебаеграмм I и $[Cu(Diars)_2]J$ (Kabesh A., Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1951, 38) авторы заключают, что связи в I тетраэдрические. Этот вывод подтвержден результатами исследования структуры AuJ. Найдено, что AuJ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, *a* 6,12, *c* 6,83 A, *n* = 4; расстояние Au — J 2,8 A, связи Au — J тетраэдрические. Окислением I йодом получены темно-красные кристаллы $[Au(Diars)_2J_2]J$ (III) с 6-ковалентным Au (3+), образующиеся и при смешении $NaAuCl_4$ с Diars и NaJ. Окислением II йодом получен $[Au(Diars)_2J_2]ClO_4$ (IV). Кипячением водн. р-ра III с избытком $HClO_4$ получен розовый $[Au(Diars)_2J](ClO_4)_2$ (V) с 5-ковалентным Au (3+). Получены также бесцветные $[Au(Diars)_2NO_3](NO_3)_2$ (VI) и $[Au(Diars)_2](ClO_4)_3$ (VII). Судя по молярной электропроводности р-ров в $C_6H_5NO_2$, соединения $[Au(Diars)_2]X$, а также III и IV являются одно-одновалентными, а V и VI — дву-одновалентными электролитами; VII не растворим в $C_6H_5NO_2$. В водн. р-рах существуют равновесия $[Au(Diars)_2X_2]^+ + nH_2O \rightleftarrows [Au(Diars)_2X]^{2+} + X^-(aq)$ и $[Au(Diars)_2X]^{2+} + nH_2O \rightleftarrows [Au(Diars)_2]^{3+} + X^-(aq)$, смещающиеся вправо в ряду X = Cl > Br > J. Для объяснения 5-ковалентности Au (3+) в V и VI авторы исходят из того, что при образовании четырех квадратных связей за счет гибридизации $5d\,6s\,6p^2$ остается незаполненной одна 6*p*-орбита, нормальная к плоскости квадрата вокруг атома Au (3+). В образовании пятой связи с использованием этой орбиты участвует неподеленная электронная пара аддендa (напр. J^-). Присоединению J^- благоприятствует составляющий ∼+1,0 эффективный заряд Au (3+) в комплексе с Diars, тогда как в комплексах с N-содержащими аддендами заряд Au (3+) равен от —1,0 до —2,0. По мнению авторов, наиболее вероятное объяснение присоединения второго J^- (в III и IV) с образованием 6-ковалентного Au (3+) заключается в одновременном существовании гибридных связей $5d\,6s\,6p^2$ и $6p\,6d$, причем в образовании последних участвуют оба иона J^-. И. Рысс

15037. Цитратный комплекс трехвалентной сурьмы. Дас, Пани (Citrate complex of trivalent antimony. Das R., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 8, 537—543 (англ.)

Методом растворимости исследовано комплексообразование при растворении Sb_2O_3 в частично нейтрализованных р-рах лимонной к-ты. Установлено образование комплекса, содержащего 1 цитратную группу на 1 атом Sb. Константа образования этого комплекса уменьшается с увеличением pH, что объясняется диссоциацией комплекса как двухосновной к-ты. Н. Афонский

15038. Глюконатный комплекс трехвалентной сурьмы. Патра, Пани (Gluconate complex of trivalent antimony. Patra G., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 572—576 (англ.)

Методом растворимости исследовано комплексообразование при растворении Sb_2O_3 в частично нейтрализованных р-рах глюконовой к-ты. Установлено образование комплекса, содержащего 1 глюконатную группу на 1 атом Sb. Константа образования комплекса возрастает с ростом pH, что авторы объясняют диссоциацией комплекса как одноосновной к-ты. На основании пространственных соображений авторы отвергают возможность образования комплекса, в котором глюконатная группа занимает 4 координационных места. Н. Афонский

15039. Малатный комплекс трехвалентной сурьмы. Панда, Пани (Malate complex of trivalent antimony. Nanda Ch. B., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 34—38 (англ.)

Методом растворимости исследовано комплексообра-

зование при растворении Sb_2O_3 в частично нейтрализованных р-рах яблочной к-ты. Установлено образование комплекса, содержащего 1 малатную группу на 1 атом Sb. Среднее значение константы образования комплекса составляет $1{,}730 \cdot 10^7$. И. Слоним

15040. О $SbCl_5$, $HSbCl_6$ и $HSbF_6$. Мёйвсен, Мёглинг (Zur Kenntnis von $SbCl_5$, $HSbCl_6$ und $HSbF_6$. Meuwsen Alwin, Mögling Horst), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 262—270 (нем.)

$SbCl_5$ реагирует с диалкилсульфитами, этилгипохлоритом и эфирами ортокремневой к-ты с образованием $Cl_4Sb(OR)$. С $OS(OC_2H_5)_2$ в $CHCl_3$ получен $(C_2H_5O)SbCl_4$ — белые тонкие иголочки, т. пл. 147—148° (разл.). С $OS(OCH_3)_2$ получается $(CH_3O)SbCl_4$, т. пл. 153—156 (разл.). $(C_2H_5O)SbCl_4$ получается также при взаимодействии $SbCl_5$ с $Si(OC_2H_5)_4$ в $CHCl_3$ при охлаждении. При взаимодействии р-ра $SbCl_5$ в $CHCl_3 + CH_3OH$ с р-ром $AgNO_3$ в $C_5H_5N + CHCl_3$ получены желтые иглы $[Ag(NC_5H_5)_2]$ $[SbCl_5(OCH_3)]$. Обезвоживание $HSbCl_6 \cdot 4{,}5H_2O$ тионилхлоридом ведет к образованию дигидрата $[(H_2O)_2H]SbCl_6$ — белых, чрезвычайно гигроскопичных кристаллов, т. пл. 135—138°. При действии эфирного р-ра CH_2N_2 на р-р $HSbCl_6$ в эфире при охлаждении образуется $[(C_2H_5)_2OCH_3]SbCl_6$, растворимый в метаноле и ацетоне, не растворимый в воде, 2 н. щелочи, эфире, и $CHCl_3$; т. пл. 116°(разл.). С сухим C_5H_5N это соединение дает $[C_5H_5NCH_3]SbCl_6$ — белые листочки, не растворимые в воде, 2 н. к-тах и щелочах, эфире, $CHCl_3$ и CCl_4, растворимые в C_5H_5N, CH_3OH и ацетоне. Уротропин реагирует с $HSbCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ в водн. р-ре с образованием темно-желтого осадка $[C_6H_{12}N_4 \cdot H]SbCl_6$, не растворимого в воде и 2 н. к-тах, растворимого в спирте и ацетоне. В метанольном р-ре уротропин образует с $HSbCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ крупные красные кристаллы $[(C_6H_{12}N_4)_3H]SbCl_6$, устойчивые в отсутствие воздуха и влаги, не растворимые в органич. р-рителях. Взаимодействием бензидинхлорида и $HSbCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ в HCl (1 : 2) получены желтые иглы $Cl[H_3NC_{12}H_8NH_3]SbCl_6$, растворимые в воде. При пропускании NH_3 в р-р $SbCl_5$ в абс. $CHCl_3$ количественно образуется белый аморфный порошок $[Sb(NH_3)_6]Cl_5$. В водн. р-ре $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ дает с $HSbCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ оранжевые кристаллы $[Co(NH_3)_6]Cl_2SbCl_6 \cdot 2H_2O$, трудно растворимые в воде, не растворимые в органич. р-рителях; с $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ получены светло-оранжевые кристаллы $[Co(NH_3)_6](NO_3)_2SbCl_6 \cdot 2H_2O$. При растворении $Sb_2O_5 \cdot aq$ в 40%-ной HF или при 4-кратном упаривании $HSbCl_6 \cdot 4{,}5\ H_2O$ с 40%-ной HF получаются бесцветные кристаллы $HSbF_6 \cdot 6H_2O$, т. пл. 29—30°, растворимые в воде, спирте, ацетоне, лед. CH_3COOH и эфире, мало растворимые в C_6H_6, $CHCl_3$ и CCl_4. $HSbF_6$ значительно устойчивее, чем $HSbCl_6$, из водн. р-ров $HSbF_6$ не выпадает осадок даже при кипячении. Водн. $HSbF_6$ не дает осадка с H_2S, не окисляет на холоду J^-. Обработкой соответствующих оксоантимонатов 40%-ной HF и экстракцией ацетоном получены: белый $Mn[SbF_6]_2 \cdot 6H_2O$, розовый $Co[SbF_6]_2 \cdot 6H_2O$, светло-зеленый $Ni[SbF_6]_2 \cdot 6H_2O$, светло-синий $Cu[SbF_6]_2 \cdot 6H_2O$, белый $Ba[SbF_6]_2 \cdot 6H_2O$, хорошо растворимые в ацетоне и CH_3OH. Получены также комплексные соли $HSbF_6$: $[Ag(NC_5H_5)_2]SbF_6$ — белые светочувствительные иглы, растворимые в ацетоне, CH_3OH и C_5H_5N; $[(C_5H_5N)_2 \cdot H]SbF_6$ — белого цвета, растворим в воде, 2 н. к-тах, спирте, ацетоне, C_5H_5N, не растворим в C_6H_6, $CHCl_3$, эфире; $F[H_3NC_{12}H_8NH_3]SbF_6$ — белые иглы, растворимые в воде, 2 н. щелочах, ацетоне и метаноле; $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]SbF_6$ — желтого цвета, негигроскопичен, растворим в воде, 2 н. к-тах, CH_3OH и ацетоне. И. Слоним

15041. Физико-химическое исследование комплексообразования между ионами Th^{4+} и $C_2O_4^{2-}$. Часть II. Термометрическое и криоскопическое титрование. Бос, Чаудхури (Physico-chemical studies on the complex formation between thorium ion and oxalate ion. Part II. Thermometric and cryoscopic titrations. Bose Monisha, Chowdhury D. M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 10, 673—678 (англ.)

Исследовано образование оксалатных комплексов Th методами термометрич. и криоскопич. титрования при добавлении р-ра $Th(NO_3)_4$ к р-ру $K_2C_2O_4$. Установлено наличие перегибов, соответствующих отношениям $[Th^{4+}] : [C_2O_4^{2-}]$, равным 1 : 4, 1 : 3 и 1 : 2, на основании чего принято существование комплексов $[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$, $[Th(C_2O_4)_3]^{2-}$ и $[Th(C_2O_4)_2]$. Авторы рассматривают описанный ранее комплекс с отношением $[Th^{4+}] : [C_2O_4^{2-}]$, равным 2 : 5 (Brauner, J. Chem. Soc., 1898, **73**, 951), как соединение $[Th(C_2O_4)_3]^{2-}$ и $Th(C_2O_4)_2$ в твердой фазе. Часть I см. РЖХим, 1955, 16166. Н. Афонский

15042. О карбонилах металлов. 73. О реакциях пентакарбонила и хлорокарбонила рения с основаниями. Хибер, Шустер (Über Metallcarbonyle. 73. Die Basenreaktion des Rheniumpentacarbonyls und Rheniumchlorocarbonyls. Hieber W., Schuster L.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 205—211 (нем.)

$Re_2(CO)_{10}$ (I) гидрофобен и не реагирует с водн. р-ром KOH, но медленно реагирует со спирт. р-ром щелочи:

$$\mathrm{I} \xrightarrow[+\,H_2O]{+\,3KOH} \left[(OC)_4Re \overset{O}{\underset{O}{\;H\;}} Re(CO)_4 \right] K \quad (\mathrm{II}) + CO + K_2CO_3 + 2H_2;$$

бóльшая часть CO оказывается связанной в виде формиата; р-ция с 2 н. KOH заканчивается за 6 час. при 100°. $Re(CO)_5Cl$ (III) быстро превращается в II при действии 1 н. KOH в CH_3OH при 50—60° по р-ции $2\ \mathrm{III} + 3KOH \rightarrow \mathrm{II} + 2KCl + 2CO + H_2O$; при этом CO не связывается в формиат. II бесцветен, хорошо растворим в ацетоне, CH_3OH и C_2H_5OH, мало растворим в воде. Строение II доказано электропроводностью ацетонового р-ра, осаждением $K[B(C_6H_5)_4]$, образованием осадков с $[Ni(o\text{-фенантролин})_3]Cl_2$ и $[Ag\ (\text{дипиридил})_2]NO_3$, а также диамагнетизмом II. При 110° р-р III в C_6H_6 реагирует с тиофенолом:

$$2\ \mathrm{III} + 2HSC_6H_5 \xrightarrow[-2CO]{-2HCl} \left[(OC)_4Re \overset{S(C_6H_5)}{\underset{S(C_6H_5)}{\qquad}} Re(CO)_4 \right] \quad (\mathrm{IV})$$

Соединение IV диамагнитно, гидрофобно, мало растворимо в бензоле, хорошо — в диметилформамиде. Часть 72 см. РЖХим, 1956, 61262. И. Рысс

15043. Щавелевокислые комплексы железа (III). II. Константа нестойкости и диаграмма равновесия. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 996—1003

Изучено равновесие между роданидным комплексом Fe и оксалат-ионами по измерению оптич. плотности соответствующих р-ров. Вычислено значение константы $K_1 = [Fe^{3+}]\,[C_2O_4^{2-}] / [FeC_2O_4^+] = 2{,}2\,(\pm\,0{,}2) \cdot 10^{-8}$. Предложен упрощенный способ расчета констант подобных сложных равновесий из результатов опыта, при котором оптич. плотность ослабляется наполовину. Изучено светопоглощение в УФ-области смесей р-ров $Fe(ClO_4)_3$ и H_2CrO_4. Вычислено значение $K_1 = 0{,}7\,(\pm 0{,}06) \cdot 10^{-8}$; это значение константы авторы считают более надежным. Теоретически рассчитаны константы нестойкости комплексов с более высокими координационными числами: $K_2 = [FeC_2O_4^+]\,[C_2O_4^{2-}] / [Fe(C_2O_4)_2^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ и $K_3 = [Fe(C_2O_4)_2^-]\,[C_2O_4^{2-}] / [Fe(C_2O_4)_3^{3-}] = 5 \cdot 10^{-3}$. Рассчи-

таны условия (конц-ия избытка $C_2O_4^{2-}$ и pH р-ра), при которых существуют комплексы $FeC_2O_4^+$, $Fe(C_2O_4)_2^-$ или $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$. Образование $Fe(C_2O_4)_2^-$ подтверждено изучением движения ионов при электролизе. Приведена диаграмма, показывающая распределение Fe между различными формами оксалатных комплексов и прочность этих комплексов в зависимости от общей конц-ии $H_2C_2O_4$ и pH р-ра. Часть I, РЖХим, 1956, 74660. А. Бабко

15044. Железо(2+)-метиновый хромофор. **Буш, Бейлар** (The iron (II) — methine chromophore. Busch Daryle H., Bailar John C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1137—1142 (англ.)

Для выяснения причин устойчивости и интенсивной окраски комплексов Fe (2+) с гетероциклич. ди- и триаминами и с α-дииминами синтезированы комплексы Fe (2+) с пиридинальметилимином (А), являющимся переходным членом от α-дииминов к гетероциклич. полиаминам, диацетилдигидразоном (Б), диацетил-*бис*-метиламином и *бис*-(пиридиналь)-этилендиимином (В), а также комплексы В с Cu(2+) и Co(2+). Диацетил-*бис*-бензилимин и диацетил-*бис*-этилимин не образуют комплексов с Fe(2+). Результаты исследования магнитных моментов комплексов и спектров поглощения их (в видимой области, УФ- и ИК-), а также 1,10-фенантролина, 2,2-дипиридила и их комплексов, приводят авторов к выводу, что характерные свойства устойчивых комплексов Fe (2+) обусловлены образованием шести σ-связей между атомом металла и шестью атомами N метиновых групп, прочность которых зависит от основности аддеда, и трех π-связей, возникающих в результате взаимодействия негибридизированных *d*-электронов атома металла с π-системой аддеда; прочность π-связей зависит от степени сопряжения в кольце (РЖХим, 1955, 1951). Для получения $[FeA_3]J_2 \cdot H_2O$ (I) спирт. р-р пиридинальдегида смешан с водн. р-ром CH_3NH_2, через 15 мин. введен 1*M* р-р $FeCl_2$; после перемешивания, отстаивания, концентрирования в вакууме при 60°, введения KJ и охлаждения выпадают очень темные диамагнитные кристаллы I. $[FeБ_3]FeCl_4$ (II) выделен в виде кристаллов цвета ржавчины охлаждением смеси р-ра Б в горячем абс. спирте и р-ра $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ в абс. спирте; эффективный магнитный момент II (5,32 μ_B) соответствует диамагнетизму катиона (принято, что парамагнитен анион); т. пл. II 202—205°, при длительном нагревании при 110° II разлагается. $[FeБ_3]J_2$ диамагнитен. При смешении спирт. р-ров В и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ выделены загрязненные избытком солей металлов осадки гидратированных комплексов общей ф-лы $[MB]Cl_2 \cdot xH_2O$; темно-пурпурный комплекс Fe(2+) быстро гидролизуется, парамагнитен; комплекс Cu (2+) сначала выпадает в виде зеленого порошка $[CuB]Cl_2 \cdot xH_2O$, превращающегося затем в синие кристаллы $[CuB]Cl_2 \cdot 2H_2O$. И. Рысс

15045. Комплексное соединение трехвалентного железа с формилдезоксибензоином. **Такаги, Ясуда** (フォルミルデスオキシベンゾイン鉄錯鹽について. 高木誠司, 安田博幸), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 6, 655—656 (япон.; рез. англ.)

Пурпурно-коричневое окрашивание р-ра формилдезоксибензоина (I) при добавлении солей Fe(3+) объяснено образованием внутреннего комплекса β-формы I с Fe(3+) состава $Fe(C_{15}H_{11}O_2)_3$, т. пл. 204,5—205°. В. Штерн

15046. Об аммоноосновных соединениях. II. Гексамминхроми- и гексамминкобальти-феноляты. **Шмиц-Дюмон, Фишер** (Über ammonobasische Verbindungen. II. Hexamminchrom (III)-und Hexamminkobalt (III)-phenolat. Schmitz-Dumont O., Fischer Reinhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 303—308 (нем.)

Феноляты гексамминкомплексов Cr(3+) и Co(3+), $[M(NH_3)_6](OC_6H_5)_3$, где M=Cr (I) или Co (II), образуются по р-ции между р-рами в жидком NH_3: $[M(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3C_6H_5ONa \rightarrow$ I (или II) $+ 3NaNO_3$. Соломенно-желтый I не растворим в жидком NH_3, хорошо растворим в спирте и в воде, образуя желтые сильнощел. р-ры. I гигроскопичен, разлагается на свету или при действии рентгеновских лучей. При действии р-ра брома в $CHCl_3$ взвесь I превращается в $[Cr(NH_3)_6]Br_6$. Выше 100° от I отщепляется NH_3; при 120° в токе N_2 быстро отщепляется часть NH_3 и фенола и образуется высокополимерный $H_2N{-}Cr(OC_6H_5)_2$, являющийся аммоноснованием. Желто-оранжевый II не растворим в NH_3, образует сильнощел. р-р в воде, гигроскопичен, не разлагается рентгеновскими лучами. При 100° II отщепляет NH_3, осмоляясь при этом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 74665. И. Рысс

15047. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом. Сообщение IV. Йодопроизводные. **Аблов А. В., Сырцова Г. П.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 687—691

Изучены свойства $[CoDH_2DHJ_2]$ (I), где DH_2 — диметилглиоксим. Измерение pH водн. р-ра I показало, что I является сильной к-той и в р-ре имеет строение $H[Co(DH)_2J_2]$. При нагревании водн. р-ра I образуются коричневые трудно растворимые в воде кристаллы состава $[Co(DH)_2(H_2O)J]$. При взаимодействии I, а также $H[Co(DH)_2Br_2]$ с избытком KCNS (II) они количественно переходят в $H[Co(DH)_2(NCS)_2]$ (III). При взаимодействии теплого спирт. р-ра I с водно-спирт. р-ром $[Co(Амин)_2(DH)_2]X$ получены соли состава $[Co(Амин)_2(DH)_2] \cdot [Co(DH)_2J_2]$ в виде коричневых кристаллов: Амин — NH_3 (соль кристаллизуется с $1H_2O$) (IV), $H_2NC_6H_5(3H_2O)$, *o*-$H_2NC_6H_4CH_3$ (V), *n*-$H_2NC_6H_4CH_3$, *n*-$H_2NC_6H_4OCH_3$ и C_5H_5N (VI). При взаимодействии IV с II количественно получена III, что является подтверждением предложенного состава сложных солей. Кроме того, получены соли состава $[CoАмин(DH)_2J)]$, где Амин- *o*-$H_2NC_6H_4CH_3$ (VII), *n*-$H_2NC_6H_4CH_3$, *n*-$H_2NC_6H_4OCH_3$. Соли V и VI в кристаллич. виде являются полимерами соответствующих солей неэлектролитов VII и $[CoC_5H_5N(DH)_2J)]$. Часть III, РЖХим, 1956, 22215. А. Аблов

15048. О скорости изомеризации некоторых комплексных динитритокобальтисолей в водных растворах. **Аделль** (Über die Isomerisationsgeschwindigkeit einiger komplexer Dinitritokobalt(III)-salze in wässeriger Lösung. Adell Birger), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 4—6, 197—202 (нем.)

Скорость изомеризации 1,2-динитритодиэтилендиаминкобальтинитрата (I) и 1,6-динитритодиэтилендиаминкобальтинитрата (II), растворенных в ацетатной буферной смеси (0,1 *M* CH_3COOH +0,1 *M* CH_3COONa), исследована описанным ранее спектрофотометрич. методом (Z. anorgan und allgem. Chem., 1952, **271**, 56). Показано, что I и II изомеризуются и в р-ре, и в твердом состоянии в один и тот же продукт — динитросоли. Скорость изомеризации вплоть до очень высокого содержания динитроформы подчиняется ур-нию 1-го порядка. Величины констант скорости изомеризации I, II и 1,6-динитритодипиридиндиамминкобальтинитрата при 20° значительно превышают аналогичные константы для мононитритосоединений. Скорость полного превращения динитритоформ в динитроформы в водн. р-рах равна скорости изомеризации нитронитритоформ. Кинетика изомеризации 1,6-динитритодипиридинодиамминкобальтироданида подчиняется ур-нию 1-го порядка. Н. Полянский

15049. Обмен этилендиамина, меченного C^{14}, с этилендиаминовыми комплексами металлов. **Уилкинс,**

Поплуэлл (The exchange of [^{14}C] ethylenediamine with metal-ethylenediamine complexes. **Wilkins** R. G., **Popplewell** D. S.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 815—818 (англ.)

Изучена кинетика обмена в водн. р-рах между рядом этилендиаминовых комплексов и меченным C^{14} этилендиамином [En]. Комплексы с «внутренними» d^2sp^3-орбиталями претерпевают крайне медленный обмен; он не наблюден для $[Cr(En)_3]^{3+}$ в 1 *M* HNO_3 при 40° в течение 70 час. и для $[Co(En)_3]^{3+}$ при 100° и pH 7 и 12 в течение 6 час. При 0° и pH ~11 обмен $[M(En)_2]^{2+}$, где M = Zn, Hg, Cu, заканчивается за ~5 сек.; для $[Ni(En)_3]^{2+}$ период полуобмена $t_{1/2} \approx 5$ сек. при 0° и pH ~11, р-ция протекает по диссоциативному механизму. Для обмена в $[Au(En)_2]^{3+}$ при 25° и pH ~1, $t_{1/2} \approx 2$ часам.

И. Рысс

15050. **О получении комплексных соединений четырехвалентной платины с пятью и шестью различными заместителями во внутренней сфере *транс*- и *цис*-конфигурации. Эссен Л. Н., Гельман А. Д.,** Докл. АН СССР, 1956, 108, № 4, 651—654

Основываясь на закономерности И. И. Черняева и отказавшись от общепринятого представления о повышенном *транс*-влиянии группы NO_2 в соединениях Pt(4+), авторы синтезировали изомерные соединения I и II с шестью различными заместителями во внутренней сфере. Для получения I взвесь $[PyNH_3ClNO_2Pt]$ в воде окисляли бромом и получали ярко-желтый трудно растворимый в воде $[PyNH_3ClNO_2Br_2Pt]$ (III). Нагревая взвесь III с KJ, получали I (темно-коричневые иглы, обладающие плеохроизмом). Для получения II в качестве исходного в-ва брали смешанный нитрохлорид *цис*-конфигурации, который окисляли бромом в $[PyNO_2NH_3ClBr_2Pt]$ (IV) (ярко-желтый мелкокристаллич. осадок). При действии KJ на водн. взвесь IV при нагревании количественно получался II (мелкокристаллич. светло-коричневое в-во). Синтез I указывает на то, что в соединениях Pt(4+) наиболее реакционноспособной является координата Br—Pt—Br, а не координата Cl—Pt—NO_2, т. е. что группа NO_2 обладает незначительным *транс*-влиянием.

А. Аблов

15051. **Взаимодействие растворов $Pd(NO_3)_2$ и $PdSO_4$ с 1, 2, 3-бензтриазолом. Вильсон, Вильсон, Бей** (Interaction of palladium (II) nitrate and of palladium (II) sulfate solutions with 1, 2, 3-benzotriazole. **Wilson Ray F., Wilson Louberta E., Baye Lawrence J.**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2370—2371 (англ.)

Проведено колич. изучение р-ций р-ров $PdSO_4$ и $Pd(NO_3)_2$ с 1,2,3-бензтриазолом (I). При взаимодействии I с избытком Pd^{2+} образуются осадки $[Pd(C_6H_4NN_2)]_2SO_4$ и $[Pd(C_6H_4NN_2)]NO_3$. В присутствии избытка I образуются $[Pd(C_6H_4NN_2)(C_6H_4NHN_2)]_2SO_4$ и $[Pd(C_6H_4NN_2)(C_6H_4NHN_2)]NO_3$. Высушенные осадки устойчивы до 300°. О взаимодействии $PdCl_2$ с I см. РЖХим, 1956, 71398.

А. Аблов

15052. **Диизонитрильные соединения палладия со степенью окисления нуль. Малатеста** (Diisonitrilopalladium (0) compounds. **Malatesta** L.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 644—645 (англ.) См. РЖХим, 1956, 50491.

15053. **Кислотная диссоциация и гидролиз тринитратонитрозилрутения в водных растворах. Дженкинс, Уэйн** (The proton dissociation and hydrolysis of trinitratonitrosylruthenium in aqueous solutions. **Jenkins** I. L., **Wain** A. G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 3, № 1, 28—37 (англ.)

Электропроводность р-ров $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ ($R\cdot 2H_2O$) в воде связана с кислотной диссоциацией (РЖХим, 1956, 54191) по схеме $R \rightleftarrows [RuNO(NO_3)_3OH(H_2O)]^- + H^+$ и изменяется во времени вследствие гидролиза: $R + H_2O \rightleftarrows [RuNO(NO_3)_2OH(H_2O)_2] + HNO_3$. Из экстраполированных к нулевому времени величин электропроводности р-ров $R\cdot 2H_2O$ при 0° найдена первая константа кислотной диссоциации, равная 0,014 *моль/л*. С помощью радиоактивного Ru^{106} определены константы распределения недиссоциированного R между водой и 30%-ным *н*-трибутилфосфатом. Из зависимости распределения от времени найдено, что в азотнокислом р-ре R гидролиз первоначально протекает как р-ция 1-го порядка с константой скорости $k = 0{,}046$ мин$^{-1}$ при 25°. При 0° и 35° $k \approx 0{,}018$ и 0,060; энергия активации гидролиза аномально низка (~6000 *кал/моль*); предэкспоненциальный фактор составляет ~10^3 мин$^{-1}$, вместо обычной величины ~10^{15} мин$^{-1}$ для р-ций 1-го порядка, протекающих при комнатной т-ре с измеримой скоростью.

И. Рысс

15054. **Некоторые комплексные фториды рутения. Пикок** (Some complex fluorides of ruthenium. **Peacock** R. D.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 576—579 (англ.)

Действием BrF_3 на смеси эквивалентных кол-в Ru и MBr получены $MRuF_6$, где M=K (I), Cs (II), Ag (III) или 0,5 Ba (РЖХим, 1955, 13789); эффективные магнитные моменты μ I, II и III равны соответственно 3,6; 3,83 и 3,70 μ. I и III почти изоморфны $BaSiF_6$. Соединения M_2RuF_6, где M = K (IV), Rb (V) или Cs (VI), получаются как из водн. р-ров $MRuF_6$ (см. ссылку), так и сплавлением $Na_2Ru(NO_2)_5$ с MHF_2. Из р-ров получены куб. изоморфные фтороплатинатам формы IV и V с *a* 8,37 и 8,51 А; тригональные формы имеют параметры *a* и *c*: IV 5,76 и 4,64, VI 6,23 и 5,00. Определены значения μ (в μ_B): VI 2,98; KO_8F_6 3,2; $NaOsF_6$ 3,05; $AgOsF_6$ 2,95; K_2OsF_6 1,35; $KIrF_6$ 1,18, $NaIrF_6$ 1,23; $AgIrF_6$ 1,24.

И. Рысс

15055. **Изучение механизма взаимодействия салициловой кислоты в присутствии нитрита натрия с солями некоторых металлов. Кульберг Л. М., Ковалева А. Г.,** Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 5, 958—963

Салициловая к-та (I) взаимодействует в присутствии $NaNO_2$ (II) с солями Cu(2+), Co(2+), Ni(2+)Zn, Hg(2+), MoO_4^{2-} и VO_3^-, образуя окрашенные продукты. Чувствительность р-ции изменяется от 0,4 γ для Cu (2+) и Ni(2+) до 2000 γ для Co (2+) в 0,2 *мл* р-ра. По мнению авторов, перечисленные металлы вызывают внутримолекулярную диссоциацию в молекуле I, чем способствуют более полному протеканию р-ции нитрозирования. С помощью метода непрерывных изменений установлено, что при нитрозировании расходуется 1 моль II на 1 моль I. Продуктом нитрозирования является, по-видимому, 5-нитрозосалициловая к-та (III), хиноксимная форма которой стабилизируется благодаря образованию внутрикомплексных соединений. Определить состав комплексов методом непрерывных изменений не удалось. Для выделения комплексов Cu, Ni и Zn сульфат соответствующего металла растворяли в воде, р-р кипятили и добавляли попеременно небольшими порциями I и II. Нагревание продолжали до прекращения выделения окислов азота, осадок отфильтровывали, промывали горячей водой и высушивали при 115°. Полученные окрашенные продукты не плавятся, взрывают между 180—200°, незначительно растворимы в воде и в спирте, плохо растворимы в других органич. р-рителях. В конц. H_2SO_4, NaOH и NH_4OH комплексы растворяются без разложения. Вывод авторов относительно механизма нитрозирования подтверждается сходством кривых поглощения продуктов взаимодействия пентацианоамино-

ферроата Na с I и с эфирным экстрактом солянокислого р-ра комплекса Cu. По мнению авторов, оксимхинокарбоновая к-та, выделенная из комплекса Cu, в кислой среде перегруппировывается в III. Обе эти к-ты образуются в результате взаимодействия I и II и в отсутствие солей тяжелых металлов. Н. Полянский

15056. **Окрашенный комплекс фосфорномолибденовой кислоты с токоферолом. Наир, Магар** (The phosphomolybdic acid-tocopherol colour complex. Nair P. P., Magar N. G.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 475—478 (англ.)

Исследовалась р-ция комплексообразования фосфорномолибденовой к-ты (I) с *dl*-α-токоферолом (витамин E) (II). Темно-синий комплекс, т. разл. 240°, был получен р-цией р-ров I и II в лед. CH_3COOH с последующей дистилляцией продукта под вакуумом, растворением остатка в спирте и высушиванием в вакууме над H_2SO_4 и P_2O_5. Спектрофотометрически установлено, что молярное отношение I : II в комплексе равно 1 : 2. В. Штерн

15057. **Криоскопическое исследование комплексообразования между теллуровой кислотой и глицерином. Антикайнен** (A cryoscopic study of the complex formation by telluric acid and glycerol. Antikainen P. J.), Suomen kem., 1956, **29**, № 5—6, B123—B126 (англ.)

При добавлении глицерина (I) к р-ру H_2TeO_4 (II) наблюдается понижение pH, которое автор относит за счет образования комплексной глицеротеллуровой к-ты (III). По данным криоскопич. исследования р-ров, в которых равновесие между I и II уже установилось, среднее значение константы устойчивости III равно 2,2 ± ± 0,2 при 0°. С маннитом II образует более устойчивый комплекс (РЖХим, 1956, 68103), но скорость его образования меньше, чем скорость образования III. В состав III на 1 атом Te входит 1 молекула I. Н. Полянский

15058. **Тартратные комплексы борной и мышьяковистой кислот. Лаурейсен** (Complexes tartriques des acides borique et arsénieux. Lourijsen, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 898—905 (франц.)

В р-рах, содержащих винную к-ту (H_2T), щелочь и борную или мышьяковистую к-ты, установлено существование комплексов $[BO_2HTH]^-$ (I), $[BO_2HT]^{2-}$ (II), $[BO_2T]^{3-}$ (III) и $[BO_2TOH]^{4-}$ (IV). В 1 *M* р-ре NaCl константа образования I из HBO_2 и TH^- равна $2{,}15\cdot10^{-2}$; константы равновесия $[II][H^+]/[I] = 2{,}4\cdot10^{-4}$, $[III][H^+]/[II] = 2\cdot10^{-9}$ и $[IV][H^+]/[III] = (1—2{,}4)\cdot10^{-14}$. Борато-тартраты весьма устойчивы в сильнощел. среде. Константа образования $[AsO_2HTH]^-$ из $HAsO_2$ и TH^- равна $7{,}5\cdot10^{2-}$; в щел. среде арсенитотартраты распадаются на тартраты и $HAsO_2$ или арсениты. И. Рысс

15059. **Изучение комплексов маннита и некоторых аналогичных соединений с борной кислотой. Суше, Лаурейсен** (Étude des complexes acide borique-mannite, et de quelques composés apparentés. Souchay P., Lourijsen, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 893—898 (франц.)

На основании результатов криоскопич. и потенциометрич. исследования р-ров, содержащих HBO_2 (I), маннит (M) и щелочь, установлено, что маннито-борные комплексы практически не образуются при смешении I и M, а возникают лишь при титровании щелочью: $HBO_2 + 2M + OH^- \rightleftarrows [BO_2M_2]^- + H_2O$ и $2HBO_2 + 2M + 2OH^- \rightleftarrows [(BO_2)_2M_2]^{2-} + 2H_2O$; константа равновесия р-ции $[BO_2M_2]^- + H^+ \rightleftarrows HBO_2 + 2M$ близка к $8\cdot10^3$. Потенциометрически установлено, что I и глюкоза (G) образуют комплексы с отношением G / I = 1 (x_1) и 2(x_2); константы равновесия $(HBO_2)(G)/(H^+)(x_1) = 10^{6,83}—10^{6,89}$ и $(x_1)(G)/(x_2) \approx 1/2$. Сходные по составу комплексы образуют I и пирокатехин. И. Рысс

15060. **Природа некоторых продуктов присоединения нитрозилхлорида. Льюис, Соуэрби** (The nature of some nitrosylchloride addition complexes. Lewis J., Sowerby D. B.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 615—619 (англ.)

Изучен изотопный обмен Cl^{36} между жидким NOCl(I) и рядом хлоридов. $(CH_3)_4NCl$ и $(C_2H_5)_4NCl$, ионизирующиеся в I, быстро обменивают Cl^- полностью; так же ведут себя $[NO]^+[FeCl_4]^-$, $[NO]^+[SbCl_6]^-$ и $AsCl_3$, образующий $AsCl_3\cdot2NOCl$, но обмен с CCl_4 при —30° не происходит вследствие невозможности комплексообразования. Быстро протекает обмен Cl между MCl_2(M=Zn, Hg) и поглощенным ими I, образующим комплексы $MCl_2\cdot NOCl$; неполнота обмена с $CdCl_2$ указывает на неполное образование (~на 60%) $CdCl_2\cdot NOCl$. Комплекс AgCl и I не образуется. Скорость медленного гетерог. обмена между жидким I и $MCl_2\cdot NOCl$ изменяется в ряду Cd > Zn > Hg; процесс объяснен диссоциацией $MCl_2\cdot NOCl \rightleftarrows MCl_2 + I$; обмен I с NaCl, KCl или $(NO)_2SnCl_6$ не протекает. И. Рысс

15061. **Исследование диастереоизомерного эффекта. Часть I. Растворимость (+)- и (—)-*трис*- (1, 10-фенантролино)-рутенoперхлоратов в растворах, содержащих оптически активные ионы. Дуайер, Дьярфаш, О'Дуайер. Часть II. Окислительно-восстановительные потенциалы систем (+)- (—)*трис*-(2, 2'-дипиридил)-осмо-ион / (+)- и (—) *трис*-(2, 2'-дипиридил) осми-ион в присутствии оптически активных электролитов. Барнс, Бакхаус Дуайер, Дьярфаш** (Studies of the diastereoisomeric effect. Part I. The solubilities of (+) and (—) tris-1 : 10-phenanthroline ruthenium II perchlorates in solutions containing optically active ions. Dwyer F. P., Gyarfas E. C., O'Dwyer M. F. Part II. The redox potentials of the systems (+) and (—), tris-2 : 2'-dipyridyl osmium II / (+) and (—), tris-2 : 2'-dipyridyl osmium III in the presence of optically active electrolytes. Barnes G. T., Backhouse J. R., Dwyer F. P., Gyarfas E. C.), J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1956, **89**, № 3, 146—150; 151—156 (англ.)

I. Обнаружена различная растворимость в воде при 25° (+)- и (—)-$Ru(Phen)_3(ClO_4)_2\cdot2H_2O$ в присутствии оптически активных электролитов. Это явление, названное «диастереоизомерным эффектом», авторы объясняют ван-дер-ваальсовым взаимодействием частиц с асимметрически распределенными зарядами. В случае комплексных соединений, асимметрия зарядов которых сосредоточена в многозарядных ионах металла, взаимодействие асимметрич. электрич. полей антиподов и добавленных оптически активных в-в может быть значительным.

II. Измерены окислительно-восстановительные потенциалы (*E*) двух систем антиподов: (+)- и (—)-Os $(Dipy)_3^{2+}$ и (+)- и (—)-Os $(Dipy)_3^{3+}$ при 25° в присутствии оптически активных электролитов. При ионной силе μ, равной 0,00225, в отсутствие оптически активных ионов в р-ре *E* изучаемых систем одинаковы в пределах ошибки опыта ($E = 0{,}6315 \pm 0{,}2$ *мв*). Оптически активные электролиты изменяют *E* систем-антиподов в различной степени (значения *E* уменьшаются, но наклон линий в координатах $E - \sqrt{\mu}$ различен). Различие заметно уже при малых μ (~0,004), где роль геометрич. фактора невелика. Авторы считают, что полученные результаты подтверждают изложенную в части *I* точку зрения о природе диастереоизомерного эффекта. В. Васильев

15062. **Устойчивость комплексных соединений металлов в неводных растворах. Буркин** (Stabilities of complex compounds of metals in non-aqueous solutions. Burkin A. R.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 769—773 (англ.)

Относительная устойчивость комплексов может быть

охарактеризована равновесиями процессов замещения аддендов в неводн. р-рах. Свободные энергии (ΔF) р-ций $[PdCl_2A_2]$ + Б = $[PdCl_2$АБ$]$ + А и $[PdCl_2$АБ$]$ + Б = $[PdCl_2$-Б$_2]$ + А (А—*n*-октиламин, Б — три-*н*-бутилфосфин) в р-ре в 2, 2, 4-триметилпентане при 25° соответственно равны от—4,56 до—5,08 и от—5,30 до—5,92 *ккал/моль*. И. Рысс

15063. Некоторые соотношения устойчивости комплексов металлов. Россотти (Some relationships among the stabilities of metal complexes. Rossotti Hazel), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 763—768 (англ.)

Дополненное рядом ссылок и несколько видоизмененное изложение части прежней работы (РЖХим, 1956, 71412). И. Рысс

15064. Некоторые замечания по поводу уравнения Бенеши — Хилдебранда. Скотт (Some comments on the Benesi-Hildebrand equation. Scott Robert L.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 787—789 (англ.)

Предложено видоизменение ур-ния для расчета констант образования комплексов из спектрофотометрич. данных (Benesi H. A., Hildebrand J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2703; Ketelaar J. A. A. и др., Recueil trav. chim., 1952, **71**, 1104). Обсуждены затруднения, возникающие при выражении констант через конц-ии и через молярные доли; ошибки расчетов возрастают с уменьшением устойчивости комплекса и увеличением разности молярных объемов р-рителя и основания. И. Рысс

15065. О термическом разложении алюмогидрида лития. Михеева В. И., Селивохина М. С., Крюкова О. Н., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 541—542

Методом дифференциального термич. анализа изучено разложение $LiAlH_4$ при нагревании в атмосфере N_2. До 140—145° $LiAlH_4$ вполне устойчив. При дальнейшем нагревании отмечены 3 эндотермич. эффекта — при 154—161, 197—227 и 580—586°. Этим тепловым эффектам отвечает интенсивное выделение H_2 в 3 стадии: сначала выделяется $^1/_2$ всего содержащегося в препарате H_2, затем еще $^1/_4$ и, наконец, количественно выделяется весь остальной H_2. Продукт разложения является сплавом Al с 15—16% Li. Этим путем можно получить сплавы высокой степени чистоты. И. Слоним

15066. Гидратация трифосфата натрия. Зетлмойер, Шнейдер (The hydration of sodium triphosphate. Zettlemoyer A. C., Schneider C. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3870—3871 (англ.)

Измерением привеса образцов в атмосфере с различной относительной влажностью изучена гидратация низкотемпературной (I) и высокотемпературной (II) форм трифосфата Na при 25 и 50°. Конечным продуктом гидратации обеих фаз является $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$. Гидратация является неравновесным необратимым процессом. «Давление гидратации» при 25 и 50° для I равно 10 и 41, для II 12 и 64 *мм* рт. ст. I гидратируется значительно быстрее, чем II. При 25° гидратация идет во много раз медленнее, чем при 50°. И. Слоним

15067. Фториды бериллия. Часть I. Исследование гидролиза фтороберилат-иона BeF_4^{2-} по электропроводности и термометрическим способом. Сен-Гупта (Beryllium fluorides. Part I. Studies on hydrolysis of fluoberyllate ion (BeF_4^{2-}) by conductivity and thermometry. Sen Gupta Apurba Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 6, 433—436 (англ.)

В результате опытов по кондуктометрич. и термометрич. титрованию р-ра K_2BeF_4(I) р-ром NaOH (II), а также изучения состава осадка, образующегося при смешении эквимолярных кол-в I и II, доказано протекание р-ции I + 2 II = $Be(OH)_2$ + 2 KF + 2 NaF; указаний на образование $K_2[BeF_3OH]$ (РЖХим, 1956, 25379) не получено. И. Рысс

15068. Восстановление окиси магния и двуокиси кремния бинарным соединением $CaAl_2$. Фрёйндлих, Дешанвр (Réduction de la magnésie et de la silice par le binaire $CaAl_2$. Freundlich W., Deschanvres A.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 970—971 (франц.)

$CaAl_2$ получают нагреванием смеси CaH_2 с Al при 750° в течение получаса. Избыток CaH_2 удаляют из продукта р-ции действием 30%-ной CH_3COOH. После такой обработки остается только $CaAl_2$, который высушивают при 70°. $CaAl_2$ восстанавливает воду при обычной т-ре и легко растворяется в разб. HCl. При 900° $CaAl_2$ колич. восстанавливает MgO с образованием $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, металлич. Al и Mg; при 900° последний нацело улетучивается. При 600° в результате взаимодействия $CaAl_2$ с Mg образуются в небольшом кол-ве фазы состава MgAl, Mg_3Al_2, Mg_2Al_3. С SiO_2 $CaAl_2$ взаимодействует, начиная с 750°, причем образуется алюминат Ca наряду со свободными Si и Al. В результате вторичного взаимодействия Si с $CaAl_2$ образуются $Ca_2Al_4Si_3$ и $Ca_3Al_6Si_2$. Природа конечного продукта восстановления зависит от соотношения кол-в исходных $CaAl_2$ и SiO_2 и от т-ры. При взаимодействии стехиометрич. кол-в $CaAl_2$ и SiO_2 в соответствии с ур-нием $29CaAl_2 + 21SiO_2 \rightarrow 3(5CaO \cdot 3Al_2O_3) + 12Al + 7(Ca_2Al_4Si_3)$ соединение $Ca_2Al_4Si_3$ при 1000° образуется с колич. выходом. Н. Полянский

15069. Взаимодействие триметилмонохлорида кремния с силикагелем. Кольшюттер, Бест, Вирцинг (Umsetzung von Trimethylsiliciummonochlorid mit Silicagel. Kohlschütter H. W., Best P., Wirzing G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 236—245 (нем.)

При действии воды на $(CH_3)_3SiCl$ при 20° медленно идет р-ция $2(CH_3)_3SiCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + 2HCl$ (1) и образуются лишь легколетучие продукты. Аналогично реагирует $(CH_3)_3SiCl$ и с твердыми влагусодержащими в-вами: показано, что под действием избытка $(CH_3)_3SiCl$ при 20° ε-$Zn(OH)_2$, $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ и $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ переходят в $ZnCl_2$, и непрореагировавший $(CH_3)_3SiCl$ и продукты гидролиза могут быть количественно отогнаны в вакууме при 20°. Р-ция (1) может итти и с капиллярной водой силикагеля (I). Если же с $(CH_3)_3SiCl$ при 20° взаимодействует H_2O, хим. связанная в I, то идет р-ция $(O/2)_3SiOH + ClSi(CH_3)_3 \rightarrow (O/2)_3SiOSi(CH_3)_3 + HCl$ (2), (где $(O/2)_3Si$— атом Si в решетке SiO_2), и вес твердого остатка SiO_2 после отгонки летучих продуктов и прокаливания возрастает: привесу на 1 моль SiO_2 соответствует $^1/_2$ моля хим. связанной воды в исходном I. Основанным на р-ции (2) методом изучено изменение содержания хим. связанной воды в препаратах I, выдержанных различное время при т-ре 100—1000° и вновь насыщ. водяным паром. При каждой т-ре общее содержание H_2O быстро падает до некоторого значения, а затем уменьшается очень медленно. Емкость поглощения H_2O уменьшается после нагревания, но даже после кратковременного прокаливания при 1000° I способен еще поглощать H_2O. При 100—1000° отщепляется вода из SiOH-групп, а при последующем насыщении водяным паром часть H_2O снова связывается химически. И. Слоним

15070. Восстановление тетрахлорида титана натрием в жидком аммиаке. Сато, Авата, Исикава, Ивата, Сакума (液體アンモニア中での金屬ナトリウムによる四鹽化チタンの還元. 佐藤俊一, 栗田穰, 石川喜三郎, 岩田辰夫, 佐久間明雄), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, **31**, № 6, 410—417 (япон.; рез. англ.), Abstrs Kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1955, **25**, 23—24

Установлено, что металлич. Ti может быть получен восстановлением $TiCl_4$ р-ром натрия в жидком NH_3. Непрерывное восстановление производилось путем добавления порций $TiCl_4$ к р-ру NaCl в жидком NH_3 в процессе электролиза р-ра. При этом отделялся образовавшийся в качестве побочного продукта комплекс Ti, содержащий азот. В. Штерн

15071. **О гидролизе N_2O_4. Барта, Сабо** (A dinitrogéntetroxid hidrolíziséröl. Bartha Lajos, Szabó Zoltán), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 9, 294—296 (венг.; рез. англ.)

На основании эксперим. данных и теоретич. обсуждения установлено, что гидролиз N_2O_4 протекает более медленно, чем взаимодействие N_2O_4 с ионами J^-. Показано, что молекула NO_2 не принимает участия в процессе гидролиза. В. Штерн

15072 К. **Новое руководство по неорганической химии. Т. I. Общая часть. Воздух. Вода. Водород. Дейтерий. Тритий. Гелий и инертные газы. Буисьер, Хайсинский, Пантье, Паскаль, Вьяллар** (Nouveau traité de chimie minérale. Tome I. Genéralités. Air. Eau. Hydrogéne. Deuterium. Tritium. Hélium et gaz inertes. Bouissieres G., Haissinsky M., Pannetier G., Pascal P., Viallard R. Paris, Masson et Cie, 1956, 1101 pp., 8.400 fr.) (франц.)

См. РЖХим, 1956, № 17, стр. 496.

15073 К. **Учебник теоретической и неорганической химии. Изд. перераб. Филбрик, Холмиард** (A text book of theoretical and inorganic chemistry. New rev. ed. Philbrick Frederick Arthur, Holmyard Eric John. London, Dent, 1956, ix, 854 pp., ill., 18 sh. 6 d.) (англ.)

15074 Д. **Соединения стронция с элементами главной подгруппы V группы в связи с проблемой вторичной периодичности. Кан Хо Ын.** — Автореф. дисс. канд. хим. н. ЛГУ, Л., 1956

15075 Д. **Комплексы некоторых азотсодержащих соединений ароматического ряда с другими органическими веществами. Морозова В. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Томский политехн. ин-т, Томск, 1956

15076 Д. **Окислительно-восстановительные превращения комплексных соединений. Фридман Я. Д.** Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии АН СССР, 1956

15077 Д. **Комплексные соединения некоторых гетероциклических аминов. Терехова О. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Томский ун-т, Томск, 1956

15078 Д. **Исследование в расплавах хлорид — нитратного обмена одно- и двухвалентных металлов. Токарева М. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ростовск.-н/Д. ун-т, Ростов-на-Дону, 1956

См. также: Элементы и простые в-ва 16109. Строение и св-ва молекул и кристаллов 14362, 14388, 14406, 14429, 14459—14462, 14465—14471, 14473, 14842. Комплексные соед. 14356, 14389—14392, 14399, 14475, 14477, 14694, 14696, 14712, 15195; 4625Бх. Синтез неорг. соед. 16100, 16112. Др. вопр. 14844, 15227

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

15079. **Распространенность химических элементов в Галактике и теория их образования. Гринстейн** (The abundances of the chemical elements in the Galaxy and the theory of their origin. Greenstein Jesse L.), Publs Astron. Soc. Pacif., 1956, **68**, № 402, 185—203 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв. Л. Афанасьева

15080. **Распределение межзвездных натрия и кальция. Спицер, Лаутман** (The distribution of interstellar sodium and calcium. Spitzer L., Jr, Lautman D. A.), Astrophys. J., 1956, **123**, № 2, 363—366 (англ.)

По соотношению наблюдаемого эквивалентного (остаточного) расстояния и измеренного избытка цвета E^1 определены числа атомов Na и ионов Ca в темных пятнах. Звезды разделены на пять дистанционных групп. Даны значения $\lg N(Na^0$ и $Ca^+)$ для всех пяти групп и трех значений E^1. Установлена зависимость $N(Na^0) - E^1$ и в меньшей степени $N(Ca^+) - E^1$; отношение $N(Na^0)/N(Ca^+)$ растет параллельно росту E^1. Установлено, что число атомов Na пропорционально плотности межзвездных частиц, а ионы Ca^+ имеют меньшее значение в темных пятнах. В. Потапов

15081. **О происхождении атмосферного аргона. Николе** (Sur l'origine de l'argon atmosphérique. Nicolet Marcel), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1956, **42**, № 4, 482—498 (франц.; рез. англ.)

На основании геохим. данных авторами произведено вычисление кол-ва Ar^{40}, образующегося в земной коре радиогенным путем. Показано, что большая часть радиогенного Ar принимала участие в образовании земной атмосферы в тот период, когда дифференциация коры была еще не вполне завершена. Ar был одной из первых составных частей земной атмосферы и с самого начала играл роль экрана для *X*-лучей и УФ-излучения с длиной волны < 800A. Л. Афанасьева

15082. **Условия нахождения и возраст уранинита из Бас-кавалли (Берег Слоновой Кости). Берназо, Грембер, Лазар, Рот, Сансельм** (Conditions de gisement et âge de l'uraninite du Bas-Cavally (Côte d'Ivoire). Bernazeaud Jacques, Grimbert Arnold, Lazard Bertrand, Roth Raoul, Sanselme Henri), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 23, 2744—2746 (франц.)

Описана минерализация уранинита, обнаруженная в 1950 г. в районе Бас-Кавалли. Район представляет размытое основание гранито-гнейсов с остатками метаморфич. пород. Урановая минерализация приурочена к пегматитовым жилам метаморфич. комплекса. Уранинит локализован в промежуточной зоне пегматита, сложенной пертитизированным микроклином, между кварцевой осью и краевой зоной, сложенной мусковитом и биотитом с микроклином. Другие ассоциирующие минералы: циркон, молибденит, пирит и халькопирит. На материале 3-х проб определен состав уранинита (в %): U_3O_8 77,61—77,79, PbO 20,91—20,96, ThO_2 + +TR 0,40—0,49. По отношению валового свинца к урану возраст минерала определен в 1780 млн. лет. Произведен изотопный анализ свинца. По отношению $Pb^{206}/Pb^{207} = 8{,}40 \pm 0{,}1$ возраст определен в 1950 ± 20 млн. лет. Последнюю цифру авторы считают более вероятной. Л. Афанасьева

15083. **Косвенное определение периода полураспада рубидия. Фритце, Штрасман** (Indirekte Bestimmung der Halbwertszeit des Rubidiums. Fri-

tze K., Strassmann F.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 4, 277—280 (нем.)

В двух лепидолитах из Швеции (I) и Южной Африки (II) различными методами определялось содержание K, Rb, Sr и изотопов K^{40}, Ar^{40}, Rb^{87} и Sr^{87}. Результаты анализов (в %): для I K 7,76; 7,94; Rb 1,38; 1,34; Sr 0,0122; 0,0111; K^{40} $9,34\cdot10^{-4}$; Ar^{40} $1,56\cdot10^{-4}$; Rb^{87} 0,379; Sr^{87} 0,0115; для II: K 7,21; 7,28; Rb 3,07; 3,15; Sr 0,0362; 0,0341; K^{40} $8,62\cdot10^{-4}$; Ar^{40} $2,25\cdot10^{-4}$; Rb^{87} 0,866; Sr^{87} 0,035. Возраст минералов определен по отношению K^{40}/Ar^{40}: I $2,06\cdot10^{9}$ лет, II $2,64\cdot10^{9}$ лет. Ошибка определения $\pm10\%$. По возрасту из отношения Rb^{87}/Sr^{87} вычислен период полураспада: I $4,71\cdot10^{10}$ лет, II $4,54\cdot10^{10}$ лет. Г. Воробьев

15084. **Применение нейтронной активации для определения возраста калиевых минералов. Молик, Дривер, Керран** (Neutron activation applied to potassium-mineral dating. Moljk A., Drever R. W. P., Curran S. C.), Nucleonics, 1955, **13**, № 2, 44—46 (англ.)

Описаны методика и аппаратура, позволяющая определить $3-4\cdot10^{-8}$ *г* Ar^{40} измерением активности Ar^{41}. Ar^{41} получают 4-часовым облучением выделенного из минерала Ar^{40} в реакторе потоком нейтронов $10-12\cdot10^{11}$ *n / см² / сек.* Р. Хмельницкий

15085. **Радиогенное происхождение изотопов гелия в породах. Моррисон, Пайн** (Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. Morrison P., Pine J.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1955, **62**, № 3, pp. 69—92) (англ.)

Статья посвящена обсуждению наблюдаемых колебаний в изотопном составе гелия из различных источников. Авторы считают, что весь He^4 является продуктом распада естественных радиоактивных рядов, содержащихся в породах в рассеянном состоянии, а He^3 образуется из H^3, возникающего по р-ции $Li^6(n, \alpha)$ H^3. Источником нейтронов в породах являются р-ции типа (α, n). Исходя из этого предположения, теоретически рассчитано отношение He^3/He^4 для гранитов, радиоактивных минералов, сподумена и гелия из газовых скважин. Вычисленные значения хорошо согласуются с наблюдаемыми. Произведено эксперим. определение нейтронного излучения пород. Найденная величина прекрасно совпадает с вычисленной теоретически. Приведенные данные подтверждают гипотезу о радиогенном происхождении гелия в породах. При выветривании пород как He^3, так и He^4 выделяются в атмосферу. Распространенность изотопов гелия в атмосфере полностью подтверждает такое представление. Краткое содержание настоящей работы опубликовано ранее (см. РЖХим, 1955, 16183). Л. Афанасьева

15086. **Абсолютный возраст лепидолитов селения Рожна в Моравии по радиогенно-стронциевому методу. Кантор, Купчо** (Absolútny vek lepidolitov od Rožnej na Morave na základe metódy rádiogénneho stroncia. Kantor Ján, Kupčo Gejza), Geol. práce SAV. Zprávy, 1956, № 7, 3—12 (словац.; рез. русс., нем.)

Определен возраст лепидолита из пегматитов двумя методами: 1) по относительной интенсивности спектральных линий Sr 4077A и Rb 4202A (Ahrens L. H., Bull. Geol. Soc. America, 1949, 60) и 2) прямым колич. спектральным анализом минерала. По первому методу возраст составляет $450-460\cdot10^{6}$ лет, по второму $475\cdot10^{6}$ лет. Содержание Sr 0,0024%, Rb 1,520%. Предполагается, что весь стронций представлен изотопом Sr^{87}, а рубидий—изотопом Rb^{87}. Полученные данные свидетельствуют о послеальгонском и доварисском времени образования пегматитов с лепидолитом. В статье приведены парагенетич. ассоциации минералов в пегматитах из 15 месторождений Западной Моравии. Г. Воробьев

15087. **График для расчета кажущегося возраста минералов по α-свинцовому методу. Рок** (Graphique de calcul des ages apparents des minéraux par la méthode plomb-alpha. Roques M.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallorg., 1956, **79**, № 4-6, 293—300 (франц.)

Приведена таблица, которая дает возможность начертить график для вычисления возраста минералов по α-свинцовому методу, если известно содержание Pb, общая α-радиоактивность и α-радиоактивность, приходящаяся на долю урана. В приложении детально описан аналитич. способ расчета возраста по α-свинцовому методу. Л. Афанасьева

15088. **Об изменении отношения сопротивление сжатию/плотность в земной коре. Сима** (On the variation in bulk modulus/density in the mantle. Shima Michiyasu), J. Phys. Earth, 1956, 4, № 1, 7—10 (англ.)

Исследованы причины роста отношения сопротивления сжатию k к плотности ρ между слоями B (33—413 *км*) и D (1000—2898 *км*). В случае полиморфных превращений при переходе от фазы B к фазе D отношение $k:\rho$ должно понижаться. При изменении хим. состава пород между фазами B и D (тип $CaO \rightarrow MgO$) должны возрастать энергия диссоциации и стандартная плотность в-ва. А. Чемоданов

15089. **«Газовые» молекулы, имеющие значение для геохимии. Маргрейв** (Gaseous molecules of geochemical significance. Margrave John L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 715—717 (англ.)

Обзор литературы по газообразным гидроокисям ряда элементов при т-рах до 2000°. А. Чемоданов

15090. **Эксперименты в системах: биотит — вода, фаялит — вода и выводы об участии водорода в гранитной магме. Островский И. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 6, 1164—1166

Синтезирована гидроксильная железисто-глиноземистая слюда типа биотита и описаны некоторые ее константы. Синтез проводили в легированных Ag-автоклавах. Исходная шихта составлена из сухих реактивов: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, металлич. Fe, K_2SiO_3. Т-ра 700°. Давление, вычисленное по диаграмме и экстраполяции опытных данных, колебалось $\sim$6 000 *атм*. Водород получался разложением воды металлич. Fe. Примесь H_2 способствовала кристаллизации слюды. Парц. давление составляло $^1/_{12}$ от общего. Установлено, что ниже определенной конц-ии H_2 в смеси биотит переходит в магнетит, аморфную фазу и ортоклаз; давление H_2 при этом соответствует $^1/_{16}$ общего. Опытная зависимость хорошо согласуется с ур-нием образования биотитов $2H_2 + 2Fe_3O_4 + 2KAlSi_3O_8 \rightleftarrows 2KAlFe_3Si_3O_{10}(OH)_2$. При опытах над фаялитом, при 4400 *атм* и 800°, парц. давление составляет $^1/_8$ от общего. Все наблюдения не были количественными. Сделан вывод о парц. давлении H_2 в равновесном расплаве гранита, которое должно колебаться от $^1/_8$ до $^1/_{16}$ от общего. В. Потапов

15091. **По поводу статьи Д. С. Коржинского «Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры». Мчедлов-Петросян О. П.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1956, № 10, 381—383

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 19047. В. Штерн

15092. **Влияние содержания воды на вязкость ретинита-стекла, имеющего химический состав гранита. Сабатье** (Influence de la teneur en eau sur la viscosité d'une rétinite, verre ayant la composition chimique d'un granite. Sabatier Germain), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1340—1342 (франц.)

Подвижность гранитной магмы внутри земной коры значительно возрастает от кол-ва растворенной в ней воды. Проведенные 3 серии опытов с ретинитом под-

твердили это положение. Результаты даны на кривой, выражающей зависимость десятичного логарифма вязкости от т-ры в пределах 600—1000° под давл. 500 *б* (5% воды), 1000 *б* (6% воды) и в сухом состоянии (0% воды). Оказалось, что вязкость ретинита под давл. 1000 *б* (6% воды) при 800° в миллиард раз меньше вязкости сухого. Это дает представление о физ. состоянии магмы в природных условиях: 800° и давл. 1000 *б* соответствует глубине 4 *км*; отсюда предполагаемая вязкость магмы на этой глубине 10^6 *пуаз*, на глубине 10 *км* при той же т-ре 10^4 *пуаз*. Д. Коднер

15093. **Карта радиоактивности герцинских Вогез.** **Роте** (Présentation d'une carte de la radioactivité des Vosges hercyniennes. Rothé Jean-Pierre), C. r. Acad. sci, 1956, **242**, № 24, 2849—2852 (франц.)

15094. **К познанию диагенеза. Страхов Н. М.,** Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 7—26

Началом диагенеза автор считает время окончания седиментационной стадии, когда твердые фазы в-в выделяются из наддонной воды, фиксируются на дне, перестают взмучиваться и перемешиваться. Заканчивается диагенез с исчезновением гравитационной воды и замиранием биогенных процессов, вызывающих перераспределение в-в в осадке. Таким образом, ведущим фактором диагенеза является биос, а необходимым условием — сохранение над осадком водн. массы. Наличие захороненного в осадках органич. в-ва количественно определяет характер диагенетич. процесса; с увеличением его восстановительная зона поднимается к поверхности, вплоть до исчезновения окислительной оболочки; возрастает интенсивность восстановительных процессов, влияющих на соотношение аутигенно-минералогич. форм элементов. Автор выделил 4 типа седиментационных процессов: ледовый, гумидный. эффузивно-осадочный и аридный. Наиболее типичным является гумидный тип. Эффузивно-осадочный процесс отличается подавлением биогенного фактора. Ледовый тип приближается к процессам выветривания и почвообразования. Особенностью аридного типа (галогенеза) является полнота хим. седиментации. Таким образом, диагенез отражает в себе модификации физ.-хим. обстановки в осадке и в наддонной воде бассейна. А. Попов

15095. **О минералообразовании в природном электрическом поле. Мокиевский В. А., Стулов Н. Н., Цигельман И. С.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 1, 39—48

На основе ряда полевых и лабораторных работ выяснено: 1. В углистых сланцах и полиметаллич. сульфидных рудных телах обнаружено наличие естественных электрич. полей. 2. При электролизе в 3%-ном р-ре $NaNO_3$ выявлено значительное растворение молибденита и галенита с последующим образованием новых нерастворимых продуктов. 3. В водн. р-ре $(NH_4)_2MoO_4$, слегка подкисленном HNO_3, при силе тока до 0,03 *а* и напряжении 2—4 *в* (анодом служит галенит, катодом — молибденит), на катоде обнаружено образование кристаллов вульфенита. При отсутствии тока изменений галенита в р-ре не происходит. 4. Предполагается, что в природных условиях вульфенит образуется при действии естественных электрич. токов по схеме: $Pb^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow PbMoO_4$. Исходные катионы и анионы образуются при растворении соответствующих минералов; наличие тока обусловливает их встречное движение. Л. Флерова

15096. **О роли давления при минералообразовании. Соболев В. С.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 50—63

Обзор. Библ. 25 назв. Г. Воробьев

15097. **О взрывных процессах при мощных вулканических извержениях. Баум Ф. А., Всехсвятский С. К., Станюкович К. П.** (Про вибухові процеси при могутніх вулканічних виверженнях. Баум Ф. А., Всехсвятський С. К., Станюкович К. П.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1955, **13**, № 7, 123—130 (укр.; рез. русс.)

Причиной вулканич. извержений катастрофич. характера служит скопление огромных кол-в H_2, CO_2, CH_4, C_2H_2 и других газов в глубинных слоях земной коры, которые при высоком давлении и высокой т-ре образуют легко детонирующие смеси. На основании ряда вычислений предполагается, что средняя потенциальная энергия к моменту взрыва достигает 2000 — 2500 *ккал/кг*, среднее давл. 1,6 — 1,7·10^5 *кг/см²*, а скорости, приобретаемые продуктами взрыва, могут достигать 8 *км/сек*. Л. Флерова

15098. **Новые результаты в области гидротермального исследования. Мозебах** (Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der hydrothermalen Forschung. Mosebach Rudolf), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 17, 583—599 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Обсуждаются особенности гидротермального синтеза минералов. Приведены значения растворимости неорганич. в-в в H_2O при 20° и 1 *атм* и растворимости тех же в-в в гидротермальных условиях. Изложены 2 способа искусств. получения β-кварца. Приведены литературные данные растворимости SiO_2 в H_2O, а также диаграммы скорости установления равновесия в системах: β-кварц — H_2O, кальцит — H_2O, доломит — H_2O при 370° и 220 *б*. Закон растворимости для р-ции $SiO_2 + 2H_2O \rightleftarrows [Si(OH)_4]$ представлен ф-лой $\gamma(SiO_2) = D^2_{exp}(Q/RT + h)$, где $\gamma(SiO_2)$ — молярная доля растворенного SiO_2, D — плотность жидкой фазы, Q — дифференциальная теплота растворения, h — константа интегрирования, R — газовая константа и T — абс. т-ра. Приведены литературные данные вычисленных и эксперим. значений растворимости кварца в H_2O при давл. 6,2—1750 *б* и т-рах 160—605°. Рассмотрена диаграмма состояния системы альбит — H_2O с вероятной схемой р-ции: $NaAlSi_3O_8 + 4H_2O \rightleftarrows NaOH + Al(OH)_3 + Si_3O_4(OH)_4$. Обсуждается значение растворимости кварца при метаморфич. и контактово-метаморфич. процессах. (Библ. 52 назв.). А. Гарибянц

15099. **Содержание урана в золе австрийских бурых углей. Брода, Новотный, Шёнфельд, Сушный** (Urangehalte österreichischer Braunkohlenaschen. Broda E., Nowotny K., Schönfeld T., Suschny O.), Berg-und Hüttenmänn. Monatsh., 1956, **101**, № 6, 121—124 (нем.)

Приведены результаты исследования 19 образцов золы углей из разных месторождений Австрии. Содержание U подвержено разным колебаниям в пределах 6—100 *г/т*. Описана методика радиометрич. определения U в золе. Р. Хмельницкий

15100. **Исследования по геохимии свинца. Ведеполь** (Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. Wedepohl Karl Hans), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 1-2, 69—148 (нем.; рез. англ.)

Дан обзор литературы по геохимии Pb. Описан колич. спектрографич. метод определения Pb с Bi в качестве внутреннего стандарта. Чувствительность метода — 0,0001% Pb, точность отдельного определения ~20%. Обсуждены результаты анализа на Pb более 500 проб. Из минералов изверженных пород наибольшее содержание Pb наблюдается в полевых шпатах из пегматитов (0,010%), среднее — в слюдах и калиевых полевых шпатах (~0,0025%), минимальное — в оливинах и кварце (~0,0001%). Pb замещает K благодаря близким размерам ионов. Большая часть Pb изверженных пород сосредоточена в полевых шпатах. Описано поведение Pb в процессе изменения пород. Основная часть Pb осадочных пород сосредоточена в глинах. В метаморфизованных породах содержание Pb возрастает

от зеленых сланцев, амфиболитов и гранулитов к слюдистым сланцам и гнейсам. Возможность образования Pb^{4+} в природных условиях очень ограничена. Правила Гольдшмидта о соотношении между распределением элемента и размерами и зарядом его ионов дают возможность объяснить большую часть геохим. особенностей Pb. Библ. 155 назв. Л. Афанасьева

15101. **Изотопы свинца и их геохимическое значение. Виноградов А. П.** (鉛の同位元素とその地球化學的意義. Vinogradov A. P.), ソ連經濟.化學工業レポート, Сорэн кэйдзай. Кагаку когё рэпото Рапорт. хим. пром-сти, 1956, № 14-15, 47—111 (япон.) Перевод См. РЖХим, 1956, 9608. М. Яншина

15102. **Нахождение цезия в окаменелостях. Мак-Керроу, Тейлор, Блэкберн, Аренс** (Occurrence of caesium in fossils. McKerrow W. S., Taylor S. R., Blackburn Andrev L., Ahrens L. H.), Nature, 1956, **178**, № 4526, 204 (англ.)

Кратко сообщается о результатах спектрографич. исследования 6 образцов паукообразных и других насекомых, 4 образцов ракообразных и 28 трилобитов из известняков верхнего силура. Величина K/Rb в анализируемых образцах заметно не отличается от K/Rb во вмещающих породах. Величина Rb/Cs в трилобитах: арифметич. среднее 3,9; геометрич. среднее 2,4; во вмещающих породах 19 и 15 соответственно. Накопление Cs авторы объясняют большим ионным радиусом и сравнительно низкой гидрофильностью этого элемента. Р. Хмельницкий

15103. **Распределение олова в гранитоидных породах. Барсуков В. Л., Павленко Л. И.**, Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 589—592

Количественным спектральным анализом определено содержание Sn в гранитоидах Алтая и Восточного Забайкалья. Установлено, что оловоносные граниты Калбинского хребта содержат 22—31 *г/т*, граниты Восточного Забайкалья 15—23 *г/т* Sn. В гибридных разностях оловоносных гранитов содержание Sn снижается до 9 *г/т*, а в приконтактных гранодиоритах <5 *г/т*. Граниты, не несущие оловянного оруденения, содержат <5 *г/т* Sn, что соответствует его кларковому содержанию. Оловоносность связана со специализацией интрузий, а не с характером вмещающих пород. В изученных гранитоидах весь Sn сосредоточен в биотите (Б). Содержание Sn в Б из оловоносных гранитов 80—390, из неоловоносных 39—45 *г/т*. Б является индикатором оловоносности гранитных массивов, и определение Sn в Б может помочь при выделении перспективных площадей и поисках новых оловоносных провинций. В. Александров

15104. **Биогеохимия стронция. Боуэн** (The biogeochemistry of strontium. Bowen H. J. M.), Advancement Sci., 1956, **12**, № 49, 585—588 (англ.)

Методом нейтронной активации с последующим отделением и измерением активности Sr^{87} изучено распределение Sr в 3 образцах морских водорослей (I), 3 образцах организмов (II) и коралле (III). Содержание Sr (в μ *г/г* сухого в-ва), фактор конц-ии, Ca/Sr соответственно равно: для морской воды 8, 1, 50; I 67—800, 8—100, 10—70; II 500—5600, 60—700, 40—180; III 8000, 1000, 40. На основании изучения 61 образцов III показано изменение отношения Ca / Sr на протяжении 350 млн. лет. Отмечено неуклонное снижение этого отношения, начиная с девонского периода — от 1100 до 36,5. Р. Хмельницкий

15105. **К вопросу о содержании микроэлементов в почвах и растениях в районах целинных земель. Малюга Д. П., Макарова А. И.** В сб.: Микроэлементы в с. х. и медицине. Рига, АН Латв ССР, 1956, 485—495

Излагаются результаты изучения микроэлементов (МЭ) в почвах целинных земель Северо-Западного Казахстана (I), Тувы (II) и Восточного Забайкалья (III). По данным сотен спектральных, колориметрич. и полярографич. анализов установлены повышенные содержания МЭ в районах (в %): I Co $4{,}2 \cdot 10^{-3}$—$4{,}3 \cdot 10^{-3}$; Ni $3{,}0 \cdot 10^{-3}$—$6{,}2 \cdot 10^{-1}$; Cu $5{,}0 \cdot 10^{-3}$—$3{,}2 \cdot 10^{-2}$ II. В горнолесных почвах Co $1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}0 \cdot 10^{-1}$; Cu $1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$2{,}0 \cdot 10^{-1}$; Ni $2{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}9 \cdot 10^{-1}$; в пахотных почвах по данным 500 спектральных анализов содержание МЭ ниже средних кларков III. В почвах Pb до $2{,}5 \cdot 10^{-2}$; Mo — $1{,}0 \cdot 10^{-3}$, в подземных и речных водах отмечено наличие Zn до $2{,}5 \cdot 10^{-2}$; Pb — $7{,}5 \cdot 10^{-3}$; Sr $2{,}5 \cdot 10^{-1}$; Ba — $2{,}5 \cdot 10^{-2}$, Be $1{,}0 \cdot 10^{-3}$. Установлено, что хим. состав почв, природных вод и растений хорошо отображает содержание МЭ в верхней части земной коры. Избыточное содержание в почвах Ni, Cu, Pb, Zn и др. является причиной эндемич. заболеваний у животных и растений, а недостаточное содержание Co, Ni, Cu, Mo и др. отрицательно сказывается на плодородии почв. Л. Матвеева

15106. **Ниобо-танталаты Анти-Атласа в Марокко: тапиолит и колумбит. Перменжа** (Sur les niobo-tantalates de l'Anti-Atlas, Maroc: tapiolite et columbite. Permingeat F.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 1-3, 123—150 (франц.)

Минералы, называемые до сих пор в Анти-Атласе танталитами, в действительности являются тапиолитами с относительно небольшим содержанием Mn и Nb. Собственно танталиты, по-видимому, здесь отсутствуют. Произведено минералогич. описание тапиолитов и колумбитов. Хим. состав тапиолита из Ангар-Норде (в %): T_2O_5 62,5, Nb_2O_5 21,2, FeO 15,5, MnO 0,10, SiO_2 0,20, TiO_2 следы, SnO_2 следы, сумма 99,5. Г. Воробьев

15107. **Распространение лития, рубидия и цезия в продуктах современного выветривания и почвах. Иванов Д. Н.** В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., АН СССР, 77—84

Спектральным путем определено содержание Li, Rb и Cs в 13 образцах изверженных пород (гранитов, базальтов, порфирита, сиенита, трахита, диорита, нефелинового сиенита, андезитдацита) (I), 29 образцах осадочных пород (песчаников, суглинков, лёссовидных суглинков, лёссов, глин) (II), 7 «первичных мелкоземах» на изверженных породах (III) и 7 полных почвенных разрезах (сероземах, каштановых, черноземах, серых лесных, дерновоподзолистых, красноземных, засоленных) (IV). Пределы содержания в I (в %): Li $0{,}5$—$4 \cdot 10^{-3}$, Rb 1—$25 \cdot 10^{-3}$, Cs до $1 \cdot 10^{-3}$, в II: Li $0{,}7$—$3{,}5 \cdot 10^{-3}$, Rb 4—$10 \cdot 10^{-3}$, Cs до $0{,}5 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, среднее содержание Ni и Cs во II больше, а Rb меньше, чем в I. Повышенное содержание этих элементов в глинистом в-ве объясняется процессами сорбции. В первую стадию выветривания I происходит заметное обогащение Li, Rb и Cs, суммарное кол-во которых в отдельных случаях (на трахитах) повышается до $3{,}7 \cdot 10^{-2}$%. Изучение IV показало, что тип почвы почти не оказывает влияния на распределение Li, Rb и Cs. В большинстве случаев содержание Li составляет (в %) 1—$5 \cdot 10^{-3}$ (среднее $2{,}5 \cdot 10^{-3}$), Rb 1—$15 \cdot 10^{-3}$ (среднее $1 \cdot 10^{-2}$), Cs до 3—$5 \cdot 10^{-3}$. Происходит накопление всех трех элементов в верхних горизонтах почв, при этом для Rb обнаружена четкая тенденция к уменьшению конц-ии от верхних горизонтов к нижним. Г. Воробьев

15108. **Содержание таллия в изверженных породах Японии. Исимори, Такасима** (Thallium content of Japanese igneous rocks. Ishimori Tomitaro, Takashima Yoshimasa) 九州大學理學部紀要, Кюсю дайгаку ригакубу киё, Mem Fac. Sci. Kyushu Univ., 1955, **C2**, № 2, 65—74 (англ.).

Радиохимическим методом — путем осаждения гексаминокобальтихлоридом с радиоактивным CO^{60} — определено содержание Tl в породах Японии (в *г/т*). В одном образце габбро содержится 0,6. Среднее со-

держание в гранитоидах 0,9, базальтах 0,9, андезитах 0,8, дацитах 1,3, обсидианах и риолитах 1,2. Вулканич. породы поздних стадий дифференциации обогащены Tl, содержание которого увеличивается в разностях, богатых Na и K, и уменьшается с увеличением содержания Ca. Определенные величины содержания Tl оказались более высокими по сравнению с аналогичными породами Германии (Shaw D. M., Geochim. et cosmochim. acta, 1952, 2, 336), что может быть объяснено и методич. ошибками. и спецификой пород Японии. Между тем в образцах японских сланцев определено 2,2—2,4 *г/т* Tl, что согласуется с данными для сланцев Германии (Preuss E., Z. angew. Min., 1940, 3, 8).
В. Александров

15109. **О геохимическом значении количественного отношения Ag/Au. Щербина В. В.,** Геохимия, 1956, № 3, 65—73

Отношение Ag/Au рассматривается как своеобразный геохим. индикатор. На основании литературных данных по разным месторождениям, породам и минералам богатое содержание Au наблюдается преимущественно в более высокотемпературных и глубинных месторождениях. Более древние образования, возникшие из более щел. гидротермальных р-ров, обычно богаче Au. В теллуридных рудах резко преобладает Au, в селенидных Ag. Отношение Ag/Au зависит также от металлогенич. особенностей регионов. Более высокое отношение Ag/Au в морской воде, чем в литосфере свидетельствует о большей миграционной способности Ag.
Р. Хмельницкий

15110. **О некоторых закономерностях нахождения рассеянных элементов в минералах краковско-силезского триаса. Харанчик** (O niektórych prawidłowościach w występowaniu pierwiastków śladowych w minerałach triasu śląsko-krakowskiego. Harańczyk Czesław A.), Przegl. geol., 1956, 4, № 8, 375 (польск.)

Приведены предварительные данные геохим. исследования цинковой обманки, галенита и марказита на содержание двух характерных групп элементов — As, Ge, Tl (Mo) и Ag, Cd, Cu, Ga. Рост конц-ии одной группы сопровождается уменьшением конц-ии другой группы.
Н. Лобанов

15111. **Олигоэлементы при разведке рудоносных пегматитов. Едваб** (Les oligo-éléments dans la recherche des pegmatites minéralisées. Jedwab J.), Ann. Soc. géol. Belgique, 1954—1955, 78, fasc. spècial, 71—79 (франц.)

Автор на основании литературных данных и собственных наблюдений рассматривает возможности разведки рудоносности гранитов и пегматитов. Он приходит к выводу, что распределение олигоэлементов в минералах пегматитов и гранитов следует достаточно определенным законам, в связи с чем изучение следов элементов может давать ценные указания при разведке рудоносности пегматитов и гранитов. Необходимо также проводить сравнительное изучение идентичных минералов, образовавшихся в месторождениях, отличающихся по природе и интенсивности рудоотложения.
В. Красинцева

15112. **Старкиит (исправление). Гро** (Starkeyite, a correction. Grawe Oliver R.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 7-8, 662 (англ.)

Проведено дополнительное изучение минерала старкиита, впервые описанного автором в главконитовых доломитах Миссури и ошибочно принятого за сульфат железа $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ (Grawe O. R. Missouri geological survey and water resources, 1945, 30, 209—210). Основанием для изучения послужило несоответствие между показателями преломления старкиита и других водн. сульфатов Fe. По данным неполного хим. анализа (FeO 0,9, MgO 14,5, нерастворимый в HCl остаток 6,9%), исследуемый минерал оказался сульфатом магния $MgSO_4 \cdot 4H_2O$.
Г. Воробьев

15113. **О нахождении виллемита во Вранчицах у Милина. Малахов, Коуржимский** (O výskytu willemitu ve Vrančicích u Milína. Malachov A. A., Kouřimský Jiří), Rozpr. ČSAV. Řada MPV, 1956, 66, № 8, 1—35 (чеш.; рез. русс., англ.)

Подробно изучены морфология, физ. свойства, хим. состав и парагенетич. взаимоотношения виллемита во Вранчицком полиметаллич. месторождении (Пршибрам). При исследовании применялись лабор. методы: микроскопич., рентгеновский, хим. и спектральный. Из 5 этапов минералообразования виллемит встречается в первом (кварцево-сфалеритовый), втором (сульфидно-кварцево-виллемитовый) и третьем (виллемито-халькозино-серебро-кальцитовый). Описаны 3 генерации виллемита: серая (I), белая (II) и белая (III). Хим. состав I, II и III соответственно в (%): ZnO 61,35; 67,17; 65,65; SiO_2 25,41; 26,03; 27,97; CaO 4,77; 0,33; 2,20; MgO 0,95; 0,76; 2,32; FeO 4,39; 0,15; не опр.; MnO 0,11; —; следы; Fe_2O_3 следы; 0,51; 1,71 (R_2O_3); CO_2, 3,63; —; не опр.; As 0,52; 0,41; не опр.; сумма 101,13; 95,36; 99,82. Результаты спектрального анализа: I много Zn, Si, Ca, Cu, Fe; мало Ag, Mn, Sb, Pb, Sn; следы As, Bi, Cd, Ge, Mg, Hg?, Mo?; II много Zn, Si; мало Ag, As; следы Ca, Cu, Fe, Ge, Mg, Pb, Sb, Hg?; II много Zn, Si; мало As, следы Ag, Ca, Cu, Fe, Ge, Mg, Pb, Sb, Sn, Mn; III много Zn, Si; мало As, следы Ag, Ca, Cu, Fe, Ge, Mg, Pb, Al, Mn, Cd. В качестве примесей в исследованных образцах присутствуют: кальцит, гётит, спекулярит, кварц и халькозин. Названная парагенетич. ассоциация минералов, и в том числе присутствие гематита, указывает на низкотемпературный гидротермальный генезис виллемита.
Г. Воробьев

15114. **Биндгеймит из Вранчиц близ Милина. Падера** (Bindheimit z Vrančic u Milína. Padĕra Karel), Rozpr. ČSAV. Řada MPV, 1956, 66, № 8, 37—41 (чеш.; рез. русс., англ.)

К югу от г. Праги во Вранчицком гидротермальном месторождении медно-цинково-свинцовых руд обнаружен биндгеймит в виде порошковых инкрустаций по халькозину и кальциту. Спектроскопич. состав биндгеймита: Pb, Sb, Sn, Cd, Ag, Zn, Cu, Fe, Ca, Si, Bi, Hg, W, In, Mo, As, Ni, Co, Mn, V, Al и Mg. По данным рентгеновского анализа значение *d* минерала оказалось завышенным по сравнению с ранее опубликованными значениями, что вызвано увеличенной константой кристаллич. решетки 10,48±0,04 кX, вместо 10,41—10,37 (у Ca-разности).
Г. Воробьев

15115. **Генезис жадеита в условиях низкотемпературного метаморфизма. Рувер** (Genesis of jadeite by low-grade metamorphism. Roever W. P. de), Amer. J. Sci., 1955, 253, № 5, 283—298 (англ.)

Проведено петрографич. изучение жадеита из метаморфич. кварцевых пород с бластопсаммитовой структурой на о. Целебес. Хим. состав жадеита с включениями кварца и небольшой примесью рутила (в %): SiO_2 60,50; Al_2O_3 20,87; Fe_2O_3 3,14; FeO 0,93; MgO 0,47; TiO_2 0,44; CaO 0,67; Na_2O 13,03; K_2O 0,25; MnO следы H_2O^+ 0,15; H_2O^- 0,08; сумма 100,53. Физ. процессы, создающие условия для образования жадеита, являются частным случаем процессов, происходящих при низкотемпературном метаморфизме в глаукофановых сланцевых фациях вообще. Т-ра образования жадеита из Целебеса, по-видимому, соответствует т-ре низкотемпературного регионального метаморфизма обычного типа, но ограниченные величины давления могут быть сравнимы с давлениями среднетемпературного регионального метаморфизма в регионах, где не образуется глаукофан. Жадеит из Бирмы, Калифорнии и, вероятно, Японии может быть такого же происхождения.
Р. Х.

15116. Аметист в коре выветривания базальтов Волыни. Мартынова С. С., Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 300—303

Жеоды и миндалины кварца в коре выветривания базальтов в Берестовце представлены очень мелкими беловатыми кристалликами в периферич. части, сменяющимися по направлению к центру крупными кристаллами аметиста фиолетового цвета. В минерале присутствуют однофазные низкотемпературные жидкие включения и твердые включения рудных минералов — гематита и гётита. Характер кривых поглощения, спектральный анализ и наличие железистых включений позволяют предположить, что окраска берестовецкого аметиста обусловлена ионами Fe^{3+} и Ti^{4+}. Mn в минерале не обнаружен. Р. Хмельницкий

15117. Изумруд из Габахталь. Гюбелин (Emerald from Habachtal. Gübelin E. J.), J. Gemmology, 1956, **5**, № 7, 342—361 (англ.)

Дано подробное описание месторождения изумруда в районе Габахталь к юго-западу от г. Зальцбурга. Условия образования изумруда аналогичны таковым в Сибири, Индии и Трансваале. Приведены результаты оптич. исследования 11 кристаллов изумруда. Р. Хмельницкий

15118. Мелантерит в сецском боксите. Бардоши (Melanterit a szöci bauxitban. Bárdossy György), Föld. közl., 1954, **84**, № 3, 217—219 (венг.)

Под слоем названного боксита обнаружен мелантерит, образованный, по-видимому, из пирита под действием грунтовых вод и кислорода: $2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$. Приведены 10 хим. анализов бокситовых руд (определены Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, MnO_2, V_2O_5, P_2O_5, SO_3, F). Л. Радич

15119. Везувиан из гор Кара-Тюбе. Кучукова М. С., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 173—179

Произведено морфологич., микроскопич., хим. и спектрографич. изучение образцов везувианов разной окраски (зеленой, бурой и голубой с переходными тонами) из зоны скарнов по контакту верхнесилурийских сланцев и известняков с гранитами варисского возраста. Ассоциирующие с везувианом минералы: гранат и пироксены. Пределы хим. состава по 5 анализам (в %): SiO_2 36,04—37,44, TiO_2 от следов до 2,75, Al_2O_3 13,31—18,65, Fe_2O_3 1,12—4,55, FeO 0,53—0,70, MgO 1,08—3,47, MnO от следов до 0,28, CaO 35,40—37,50. Спектральный анализ 9 образцов дополнительно открыл в различных сочетаниях Sr, Cu, Na, Ni, Co, Ba, V, Cr, Be, Zr, Sn, Ga, Ge, Zn, Ag, CaF_2. Повышенное содержание Al обнаружено в образцах из контакта с алюмосиликатами, а повышенное содержание редких и рассеянных элементов — в образцах из аплитов. Присутствие примесей (Fe и Ti в бурых, Cr в зеленых разностях) лишь отчасти влияет на окраску минерала. Г. Воробьев

15120. Некоторые особенности состава ярозитов. Еникеев М. Р., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 167—172

Исследован плотный ярозит промежуточного состава между калиевым ярозитом и плюмбоярозитом из зоны окисления сульфидных руд. Ярозит образовался путем взаимодействия продуктов изменения полевых шпатов гранитоидных пород (выноса щелочей) и сульфидов (образования H_2SO_4, выноса Fe, Pb). Пределы хим. состава трех образцов с уд. весом 3,09—3,15 (в %): K_2O 5,65—8,28, Na_2O 0,77—1,50, PbO 3,52—8,73, ZnO 0,05—0,10, Fe_2O_3 46,30—47,00, SO_3 29,40—30,53, H_2O 9,41—10,60. Спектральный анализ дополнительно открыл: Al, Si — $n \cdot 10^{-1}$, Cu, Sb, Mg, Ti $n \cdot 10^{-2}$, Ag, Mn, Mo, V — $n \cdot 10^{-3}$. Термич. анализ подтвердил промежуточное положение изученного минерала. Г. Воробьев

15121. Находка гюбнерита в районе селения Хижне в Спишско-Гемерском рудогорьи. Кантор (Nález hübneritu pri Chyžnom v Spišsko-gemerskom rudohorí. Kantor Ján), Geol. práce. SAV, Zprávy, 1955, № 3, 58—78 (словац.; рез. русс., нем.)

На стыке двух тектонич. структур — Гемерид и Вепорид — в сульфидно-кварцевых жилах обнаружен гюбнерит. Отмечается два этапа минералообразования: 1) сульфидный (пирит I — пирротин — арсенопирит I — серицит — галенит — джемсонит I) и 2) кварцевый (арсенопирит II — гюбнерит — джемсонит II — пирит II; сквозной минерал — кварц. Гюбнерит изучен микроскопич., хим. и рентгеновским методами. Результаты хим. анализа (в %): MnO 20,78, FeO 3,96, WO_3 75,30, сумма 100,04; или $MnWO_4$ 90,2 и $FeWO_4$ 9,8. Производится сравнение полученных данных с литературными. Г. Воробьев

15122. Метаграувакки, содержащие жадеит из Калифорнии. Блоксам (Jadeite-bearing metagraywackes in California. Bloxam T. W.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 5-6, 488—496 (англ.)

Произведено петрографич. описание францисканских граувакков с жадеитом. Выполнены хим. анализы граувакков и жадеита. Хим. состав жадеита (в %): SiO_2 60,64, TiO_2 1,29, Al_2O_3 18,17, Fe_2O_3 3,68, FeO 0,53, MnO 0,07, MgO 1,09, CaO 2,13, Na_2O 11,36, K_2 0,25, Li_2O 0,005, H_2O^+ 0,78, H_2O^- 0,11, сумма 100,10. Обсуждаются вопросы генезиса. Р. Хмельницкий

15123. Симплотит — новый кальциевый тетраванадит с плоскогорья Колорадо. Томпсон, Роч, Мейровиц (Simplotite, new calcium tetravanadite from the Colorado plateau. Thompson Mary E., Roach Carl H., Meyrowitz Robert), Science, 1956, **123**, № 3207, 1078 (англ.)

Симплотит $CaV_4O_9 \cdot 5H_2O$ — новый минерал, найденный в нескольких ванадиевоурановых месторождениях Колорадо. Цвет от почти черного до желто-зеленого. Оптич. данные: $n_g = 1,705 \pm 0,002$, $n_m = 1,767 \pm 0,002$, $n_p = 1,769 \pm 0,002$; $2V \approx (-) 25°$. Сингония моноклинная (псевдотетрагональная). Параметры решетки: *a* 8,39, *b* 17,02, *c* 8,37 A, $\rho_{рент}$ 2,65, $\rho_{эксп}$ $2,64 \pm 0,02$, $Z = 4$, ф. гр. $C\,2/m$. Хим. состав (в %): CaO 11,6, V_2O_4 67,7, V_2O_5 0,5, H_2O 18,4, нерастворимый остаток 0,5; результаты спектрального анализа Mg и Al 0,1—0,5, Na, K и Fe 0,05—0,1. В. Глазков

15124. Минералогический состав руды из «Золотого Рудника Холм 50» в Западной Австралии. Эдуардс (The mineral composition of ore from the Hill 50 Gold Mine, Western Australia. Edward A. B.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1955, № 174, 33—42 (англ.)

Золото-сульфидные руды названного месторождения, слагающие серию линз в железистых кварцитах, состоят из пирротина и небольшого кол-ва пирита, магнетита, кварца, кальцита, самородного золота, халькопирита и галенита; изредка встречаются ильменит и хлоритизированный биотит. Магнетит является первичным минералом железистых кварцитов; сульфидные минералы привнесены минерализующими р-рами. Пирротин — основной компонент руд — замещает магнетит и ранее выделившийся пирит. Золото образует мелкие изометрич. выделения в кварце, пирите, халькопирите, пирротине и реже в магнетите. Иногда золото вместе с пирротином слагает тонкие прожилки. Около 80% частиц золота имеют размеры $<0,01$ *мм*, однако по весу они составляют лишь $\sim 4\%$ общей массы золота. Хотя золото встречается преимущественно в кварце, оно генетически связано с сульфидами и выделялось позже пирро-

тина. Рудообразование связано с р-цией между магнетитом и минерализующими р-рами, проникшими по мельчайшим трещинам в железистые кварциты.

В. Александров

15125. **Сапонит из трещинных заполнений в чаславских амфиболитах.** **Конта, Шинделарж** (Saponit z puklinových výplní čáslavských amfibolitů. Konta J., Šindelář J.), Univ. Carolina. Geol., 1955, 1, № 2, 177—186 (чеш.; рез. русс., англ.)

В окрестностях г. Часлава в Восточной Чехии по трещинам в амфиболитах обнаружен сапонит, идентифицированный с помощью микроскопич., рентгеновского, термич. и хим. анализов. Ассоциирующие минералы: кальцит, эпидот, анальцим, ломантит и натролит. Хим. состав сапонита (в %): SiO_2 40,46, Al_2O_3 10,15, Fe_2O_3 3,56, FeO 4,89, MnO 0,24, MgO 20,71, CaO 1,94, Na_2O 0,25, K_2O 0,32, H_2O до 160° 13,33, H_2O до 1000° 4,24, P_2O_5 0,14, сумма 100,23. Совместное присутствие сапонита и анальцима подтверждает исследования Нолла (Noll W. Mineral. petr. Mitt., 1936, 48, 210—247) о синтезе минералов из системы (Ca, Mg)O — Na_2O — SiO_2 — Al_2O_3 — H_2O.

Г. Воробьев

15126. **Амблигонит, касситерит и сопутствующие минералы из Касерес, Западная Испания.** **Вейбель** (Amblygonite, cassiterite, and associated minerals from Cáceres, Western Spain. Weibel Max), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 1-2, 41—48 (англ.)

Изучены физ. и хим. свойства минералов ряда амблигонит—монтебразит, $LiAl[(OH, F)PO_4]$, из оловянных пневматолитовых жил. Ассоциирующие минералы: кварц, касситерит, апатит, станнин, халькопирит, сфалерит и арсенопирит. Результаты хим. и спектрального анализов двух монтебразитов (в %): Li_2O 9,57; 9,22; Na_2O 0,11; 0,59; Al_2O_3 34,7; 34,4; P_2O_5 48,0; 47,3; H_2O 6,4; 5,2; F 1,13; 4,40; MgO 0,1; 0,2; SiO_2 0,05; 0,1; SnO_2 0,06; 0,02; TiO_2 0,05; 0,13; сумма (F=0) 99,96; 99,71. Результаты хим. и спектрального анализов двух образцов касситерита (в %): SnO_2 97,5; 97,5; Fe_2O_3 1,0; 0,3; TiO_2 2; 1,5; Nb_2O_5 0,7; 0,5; Ta_2O_5 0,7; 0,02; сумма 100,1; 99,8. Описаны также редкие фосфаты — аугелит и чильдренит, встречающиеся в амблигонитовых жилах.

Р. Хмельницкий

15127. **Аметисты из Березовского золоторудного месторождения на Урале.** **Авдонин В. Н., Вертушков Г. Н.,** Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 93—94

Новые находки кристаллов аметиста в пустотах кварцево-сульфидных жил подтверждают высказанное ранее предположение (Ферсман А. Е., Драгоценные и цветные камни СССР, 1925, 2) о связи названного месторождения с аметистовыми жилами Мурзинского района. Кратковременное нагревание аметиста вызывает обесцвечивание кристаллов при т-ре >110—120°; однако, при охлаждении окраска регенерируется. Разрушение фиолетового пигмента происходит только после продолжительного прокаливания при т-ре>200°. Авторы считают, что окраска кварца не может служить указанием на т-ру его образования.

В. Александров

15128. **Тридимит из лейкократового андезита Чопской впадины.** **Фишкин М. Ю.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те 1956, № 10, 329—331

15129. **О гидратации окислов железа и преобразовании их в гидроокислы (на примере Кривого Рога).** **Юрк Ю. Ю.,** Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1, 144—147

Исследовано поведение окислов Fe в условиях Криворожского бассейна. Установлено, что процессу гидратации подвержены магнетит и гематит-мартит, причем р-ция идет до глубины 400 *м*. Приведены микрофотографии шлифов в различной степени лимонитизированных магнетита и мартита. Неравномерность лимонитизации свидетельствует о многоступенчатом характере процесса. Дано теоретич. обоснование химизма процесса, в котором, по мнению авторов, большую роль играет H_2SO_4. Происходящие р-ции можно представить схемой: $Fe_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow (FeO)_2SO_4 + H_2O \xrightarrow{H_2O} FeOOH + H_2SO_4$; $Fe_2O_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow (FeO)_2SO_4 + FeSO_4 + H_2O$ и т. д. при pH>3. Образование пирита происходит при pH≈7 в присутствии H_2S; $(FeO)_2SO_4 + H_2S \rightarrow FeSO_4 + FeO + S$; $FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$; $FeS + S \rightarrow FeS_2$. Параллельно идет лимонитизация; $FeO + {}^1/_2O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$. Указано на возможное течение процесса гидратации с участием гуминовых в-в и приведена соответствующая схема процесса.

В. Потапов

15130. **О железистом фенгите.** **Еникеев М. Р.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 39—47

Для изучения связи генезиса месторождения и характера околорудного изменения определен в безымянном рудном районе состав серицита, образующего псевдоморфозы по полевому шпату в измененных гранит-порфирах и гранодиорит-порфирах. Применялись методы: хим., спектральный, термич., рентгеновский. Выделены 2 разности серицита: зеленоватый (железистый) фенгит (I) и белый фенгит (II). Хим. состав I (в %); SiO_2 52,00, Al_2O_3 25,11, FeO 4,89, CaO 1,80, MgO 1,68, Na_2O 0,94, K_2O 8,64, H_2O 4,87, сумма 99,93. Ф-ла: $K_2O \cdot (Fe\ Mg)O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 7{,}5SiO_2\ 2H_2O$. Хим. состав II (в %): SiO_2 54,90, TiO_2 0,97, Al_2O_3 23,25, Fe_2O_3 0,58; FeO 1,00, MnO следы, CaO 2,10, MgO 1,80, Na_2O 2,55, K_2O 8,68, H_2O 3,72, сумма 99,55. Спектральный анализ II дополнительно открыл: Pb — мало, V, Ba, Zr — очень мало Cu, Ag, Ga, Be — следы. Автор считает за правило, что; в полиметаллич. (мезотермальных) месторождениях образуется фенгит, а не мусковит.

Г. Воробьев

15131. **О водных фосфатах и силикатах алюминия в формациях углеродисто-кремнистых сланцев.** **Воробьев А. Л., Еникеев М. Р.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 25—27

Описан неизвестный колломорфный минерал, встреченный в виде прожилков в коре выветривания среднекембрийских сланцев Южного Казахстана. Хим. состав (в %): SiO_2 8,05, Al_2O_3 21,93, CaO 3,26, MgO 1,01, P_2O_5 25,82, V_2O_5 1,18, SO_3 0,83, Cl 1,11, H_2O 35,80, сумма 99,50. Спектральный анализ дополнительно открыл Na, Fe, Cu, Ti, Mo, Sr. Получена термич. кривая. По-видимому, минерал представляет смесь эвансита и аллофана.

Г. Воробьев

15132. **Литература по минералогии Украины за 1955 год.** **Максименко Ф. Ф.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1956, № 10, 391—415

15133. **Состав гранита G=1 (Уэстерли) и диабаза W-1 (Сентервилл).** **Голдич, Ослунд** (Composition of Westerly granite G-1 and Centerville diabase W-1. Goldich Samuel S., Oslund Eileen H.), Bull. Geol. Soc., America, 1956, 67, № 6, 811—815 (англ.)

Апробированным методом авторы независимо один от другого подвергли полному силикатному анализу образцы стандартных пород: гранита G-1 из Уэстерли и о. Род и диабаза W-1 из Сентервилла, штат Вирджиния. Средние результаты анализов (G-1 и W-1 соответственно, в %): SiO 72,48; 52,55; Al_2O_3 14,20; 14,98; Fe_2O_3 0,78; 1,41; FeO 0,97; 8,71; MnO 0,025; 0,161; MgO 0,37; 6,59; SrO 0,02; 0,01; CaO 1,35; 10,98; BaO 0,10; Rb_2O 0,022; 0,00; K_2O 5,52; 0,62; Na_2O 3,29; 2,14; H_2O^+ 0,25; 0,45; H_2O^- 0,04; 0,14; CO_2 0,08; 0,07; TiO_2 0,26; 1,08; P_2O_5 0,08; 0,12; F 0,07; 0,02; S 0,01; 0,02; сумма 99,92; 100,05. Данные спектральных анализов этих же образцов сведены Аренсом (Ahrens L. H. Quantitative spectroche-

mical analysis of silicates. London, Pergamon Press, 1955, p. 122). Г. Воробьев

15134. Синтез цинксодержащего бертьерина. Эскевен (Synthèse de la berthiérine zincifère. Esquevin Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2967—2969 (франц.)

В баллон с р-ром NaCl при т-ре кипения и pH 9 медленно приливали разб. р-ры силиката и алюмината Na, с одной стороны, и ацетата Zn и $MgCl_2$, с другой. Полученный минерал оказался членом группы монтмориллонита, приближаясь по степени замещения Si алюминием к стевенситу. Для увеличения содержания Al проведена серия опытов при различных pH и различных соотношениях Al : Si. Во всех случаях отношения Zn : Mg = 3 и катионов к Si равно 4. При pH 7 и соотношении Al : Si = 5 : 4 получен бертьерин с ф-лой: $(Si_{1,40}Al_{0,60})(Al_{0,74}Zn_{2,12}Mg_{0,07})O_7$. При pH 8 и соотношении Al : Si = 3 : 2 получен $(Si_{1,43}Al_{0,57})(Al_{0,43}Zn_{1,63}Mg_{1,01})O_7$. Д. Коднер

15135. Синтез биллиметита. Прота (Synthèse de la billiétite. Protas J.), Bull. Soc. franç minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 4-6, 350—351 (франц.)

Произведен синтез биллиетита $6UO_3 \cdot BaO \cdot 11H_2O$ путем кипячения водн. р-ра ацетата U и нитрата Ba. В течение нескольких часов образуется микрокристаллич. порошок, показывающий характерные признаки биллиетита. При использовании водн. р-ра ацетата U, нитрата U и ацетата Ba гидролиз протекает более медленно и получаемые продукты имеют большие размеры. Хим. состав полученных продуктов (в%): UO_3 82,88; 83,08; BaO 7,41; 7,38; H_2O 9,56; 9,54; сумма 99,85; 100,00. Кривые обезвоживания и дифференциальный термич. анализ показывают три выхода воды: при 70,105 и 340°. Приведены дебаеграммы природного и синтетич. биллиетита. Д. Коднер

15136. Идентификация и характеристика еще не описанного минерала и его месторождение. Шарюйе (Identification et caractérisation d'un minéral non encore décrit dans son gisement. Charuyer J.), Bull. Soc. pharmacie Bordea ux, 1956, **95**, № 2, 86—90 (франц.)

Изучен арагонит из толщи аспидных сланцев Травассака (коррез). Уд. в. 2,74; твердость 3. Кристаллы характеризуются двойным лучепреломлением, а в свете Вуда обнаруживают сильную красную фосфоресценцию. Хим. анализ показал наряду с Ca (55,03%) присутствие Sr (1,10%) и Fe (0,55%). Л. Афанасьева

15137. Нахождение ярозита в глинистых сланцах, подстилающих угольные пласты. Уоршоу (The occurrence of jarosite in underclays. Warshaw Charlotte M.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3-4, 288—296 (англ.)

Минералы группы ярозита (Я) обнаружены в глинистых породах юго-западной части штата Пенсильвания в виде частиц размером <1 μ вместе с иллитом, каолинитом и кварцем. Кроме того, в породах присутствуют небольшие кол-ва растворимых сульфатов Al и Ca и свободной H_2SO_4. В одном из образцов обнаружена механич. смесь Я и карфосидерита. Фазовый состав глинистых фракций, обогащенных Я, изучен с помощью дебаеграмм, кривых нагревания и экстрагирования K, Na, Fe и SO_4 разбавленной HCl. По полученным данным, параметры гексагональной ячейки Я: *a* 7,29, *c* 17,22 A и карфосидерита *a* 7,32 и *c* 16,68 A. В исследуемом Я отмечено пониженное содержание K. Часть позиций K в структуре могут занимать ионы Na и молекулы воды. Предполагается, что минералы группы Я образовались при окислении пирита, причем выделявшаяся H_2SO_4 содействовала выщелачиванию K и Na из иллита и других глинистых минералов. В. Александров

15138. К изучению железо-титановых окислов в метаморфических породах. Френцель (Zur Kenntnis der Eisentitanoxyde in thermometamorphen Gesteinen. Frenzel Gerhard), Heidelberg. Beitr. Mineral und Petrogr., 1956, 5, № 2, 165—170 (нем.)

Обсуждаются условия и продукты высокотемпературных превращений титаномагнетитов. Возникновение сильно анизотропного псевдобрукита в титаномагнетитах связывается с восстановительными условиями. Отмечено, что псевдобрукит более всего распространен в районах молодого вулканизма. Рассмотрены также условия образования ильменитов. С. Бацанов

15139. Некоторые липаритовые дайки в Раудхелларе (Морсардалур, Исландия). Н о-Нюгор (Some liparite dykes from Rauðhellar in Mórsárdalur, Iceland. Noe-Nygaard Arne), Medd. Dansk geol. foren., 1956, **13**, № 2, 118—123 (англ.; рез. дат.)

Петрографическое описание даек липаритов (риодацитов) в юго-восточной Исландии. Г. Воробьев

15140. Строение и петрология батолита «Инчантид-Рок» (графств Льяно и Джиллеспи, штат Техас). Хатчинсон (Structure and petrology of Enchanted Rock batholith, Ilano and Gillespie counties, Texas. Hutchinson Robert M.), Bull. Geol. Soc. America, 1956, **67**, № 6, 763—805 (англ.)

Геолого-петрографическое описание большого интрузивного тела 15×25 *км* в докембрийских метаморфич. породах. Изверженные породы представлены гранитами и кварцевыми монцонитами. 5 хим. анализов характеризуют состав отдельных зон батолита. Приведены подробные геологич. карты и разрезы. Г. Воробьев

15141. О некоторых явлениях, связанных с околожильным изменением скарна Гумбейского района на Южном Урале. Коржинский А. Ф., Зап. Всес. минералог. о-во, 1956, 85, № 2, 241—246

Исследована гранат-диопсид-валластонитовая разновидность скарна. Рассмотрены хим. состав и некоторые физ. и минералогич. данные по трем составляющим: неизмененному кварцу, хлорит-кварц-карбонатной породе и кварц-карбонатной породе. Построена диаграмма изменения содержания компонентов в зоне околожильного изменения скарна. Представлены схемы хим. р-ций, происходящих при каждом процессе. Баланс движения в-ва в зонах околожильного замещения представлен в виде таблицы полных хим. анализов перечисленных пород. В направлении от неизмененного скарна к кварц-карбонатной породе наблюдается уменьшение содержания (в %): SiO_2 от 46,12 до 34,82 , CaO от 38,23 до 23,13; Al_2O_3 от 4,68 до 3 и возрастание содержания CO_2 от 0,8 до 26,87 и MgO от 4,35 до 6,66. Общий баланс в-ва при этом составил 12,97%. В. Потапов

15142. Некоторые данные о контактных явлениях на границе метабазитов с породами нижнего отдела криворожской свиты. Ходюш Л. Я., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 903—905

Автор кратко сообщает о собранном им фактич. материале в пользу интрузивного генезиса метабазитов. Изучены закономерности изменения метабазитов и метапесчаников в приконтактовой зоне. Эндоконтактные изменения выразились в биотизации роговых обманок за счет привноса щелочей из метапесчаников и дальнейшей серицитизации биотита у самого контакта за счет выноса Fe и Mg в пористые породы нижнего отдела. Экзоконтактные явления в метапесчаниках проявляются в возникновении у контакта с метабазитами зеленого биотита и граната, замещающих серицитовый цемент. Описан ксенолит кварцево-биотитовой гибридной породы, образованной при ассимиляции кварцитов и метапесчаников метабазитами. Произведен хим. анализ гибридной породы. Г. Воробьев

15143. Минералогия и петрология комплекса Ситтампунди в районе Салем, штат Мадрас (Индия). Субраманьям (Mineralogy and petrology of the Sittampundi complex, Salem district, Madras state, India. Subramaniam A. P.), Bull. Geol. Soc. America, 1956, **67**, № 3, 317—389 (англ.)

Детальное хим. и минералогич. описание пластового комплекса анортозитовых пород с ассоциирующими габброидными и хромитовыми фациями. Произведено 8 хим. анализов этих пород и анализы отдельных минералов: гранатов (3), антофиллита, клиноамфиболов (эденита и паргасита), клиноцоизита, кордиерита, плагиоклазов (3), в том числе 2 анортитов, и хромита. Дополнительно с помощью колич. спектрального анализа определены Na_2O и CaO в 12 анортитах. Предложены возможные р-ции образования названных минералов. Г. Воробьев

15144. Геохимия краковских изверженных пород. Михалек, Жабинский (Zbgeochemii magmowców krakowskich. Michałek Zbigniew, Zabiński Witold), Przegl. geol., 1956, 4, № 8, 373—374 (польск.)

Хим. анализ различных образцов мелафиров из Рудна показывает их большое сходство; по сравнению с диабазами мелафиры содержат меньше SiO_2, CaO, TiO_2 и MnO. Fe содержится главным образом в виде Fe_2O_3. Отношение Ni : Co мало отличается от таковых в других изверженных породах. Н. Лобанов

15145. Петрогенезис серии спилитовых пород из Новой Зеландии. Батти (The petrogenesis of a spilitic rock series from New Zealand. Battey M. H.), Geol. Mag., 1956, **93**, № 2, 89—110 (англ.)

Изучена петрография трех месторождений спилитовых лав в северной части Северного о-ва Новой Зеландии. Приведены 4 новых хим. анализа спилитов и 1 анализ выборочного хлорита (брунсвигита). На основе анализов построены вариационные диаграммы. Г. Воробьев

15146. Петрология докембрийских пород южной части острова Саутгемптон-Айленд. Даниэлс (The petrology of the pre-Cambrian rocks of the southern portion of Southampton Island. Daniels John L.), Geol. Mag., 1956, **93**, № 2, 140—152 (англ.)

Изучена петрография гнейсов кислого состава и включенных в них ксенолитов на о. Саутгемптон — Айленд в Гудзонском заливе. Приведено 8 хим. анализов: биотитового гранодиоритового гнейса, роговообманково-биотитового гранодиоритового гнейса и отдельных зон ксенолитов. Г. Воробьев

15147. Мезозойские диабазы Южной Словакии. Кантор (Diabázy Juhoslovenského mezozoika. Kantor Ján), Geol práce. SAV., 1955, № 41, 77—99 (словац.; рез. русс., нем.)

Петрографич. описание нескольких разновидностей диабазов, выходящих в виде мелких интрузивных тел на большой территории к югу от Спишско-Гемерского рудогорья. Приведено 8 новых хим. анализов и построены вариационные диаграммы, позволяющие провести генетич. связь с аналогичными породами Северной Венгрии. Г. Воробьев

15148. Проблемы образования «центральных гнейсов» в Высоком Тауэрне, парагенезис минералов Восточных Альп и значение определения микроэлементов для решения этих проблем. Лейтмейер (Die Probleme der Bildung der «Zentralgneise» in den Hohen Tauern und einiger Mineralparagenesen in den Ostalpen und die Bedeutung von Spurenelement-Analysen zu ihrer Lösung. Leitmeier Hans), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **5**, № 4, 303—334 (нем.)

15149. О гипогенных магнетит-гематитовых оолитах из железорудных месторождений Ангаро-Илимского района. Павлов Н. В., Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 4, 3—20

Рассмотрен вопрос оолитообразования в гидротермальных месторождениях, связанных с деятельностью основной (трапповой) магмы Сибирской платформы. Описаны геологич. положение, формы и размеры обособления оолитов, находящихся в жильных образованиях магнетитовых месторождений Ангаро-Илимского района. Дана характеристика внутреннего строения различных оолитов и особенностей их минералогич. и хим. состава. Приведены данные полных хим. анализов 8 образцов оолитов. Высказано предположение об образовании оолитов из сложных смешанных колл. р-ров. Оолиты после обособления их в форме вязких капель и затвердевания прошли последующую стадию перегруппировки в-ва в твердом состоянии. Р. Хмельницкий

15150. Минералогия глинистого вещества новозеландских почв. Филдс, Вильямсон (Clay mineralogy of New Zealand soils. Fieldes M., Williamson K. I.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1955, **B37**, № 3, 314—335 (англ.)

15151. Глинистые минералы почв на серпентинитах. Малькуори, Чеккони (Minerali argillosi di terreni provenienti da rocce ofiolitiche. Malquori Alberto, Cecconi Sergio), Ricerca scient., 1956, **26**, № 4, 1154—1159 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

15152. Образование глинистых минералов. Робертсон (Formation of clay minerals. Robertson Robert H. S.), Clay Minerals Bull., 1955, **2**, № 14, 304—306 (англ.)

Описаны методы изучения формирования глинистых минералов (ГМ), применяемые в различных областях науки. В лабор. условиях ГМ были получены путем синтеза ряда соответствующих окислов гидротермальным и электролитич. методами, а также при выпаривании гидрата Si в р-ре $MgCl_2$ и последующем выпаривании с добавлением гидроокислов K, Ca или Na. Изучались также термодинамика перехода одних ГМ в другие, пути переноса окислов, золей и гелей в выветривающихся породах, роль организмов в формировании ГМ и другие процессы. Л. Флерова

15153. Метрижский каолинит. Стангачилович (Metriški kaolinit. Stangačilovič Dušan), Tehnika, 1956, **11**, № 8, 1173—1178 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Геолого-петрографическое описание месторождения каолиновых глин в составе песчано-глинистых отложений сарматского возраста, трансгрессивно налегающих на коренные гнейсы. Приведены результаты гранулометрич., хим., рентгеновского и термич. анализов каолина. Пределы хим. состава по данным 6 анализов (в %): SiO_2 49,75—64,40; Al_2O_3 22,80—33,90; Fe_2O_3 1,53—2,35; FeO 0,17 (1-е определение); TiO_2 0,19—1,20; CaO следы — 1,10; MgO 0,63—1,72; K_2O 0,20—2,24; Na_2O 0,26—1,70; SO_3 0,18—0,41 (2-е определение); потеря при прокаливании 6,72—11,92. Хим. состав фракции $< 0,01$ *мм*: SiO_2 48,54; Al_2O_3 35,50; Fe_2O_3 2,04; FeO 0,65; TiO_2 0,25; CaO 0,90; MgO 0,88; K_2O 0,15; Na_2O 0,19; SO_3 0,10; потеря при прокаливании 10,68. Г. Воробьев

15154. Образование и нахождение глинистых минералов. Керр (Formation and occurrence of clay minerals. Kerr Paul F.), Bull. Div. Mines. Dept Natur. Resources. State Calif., 1955, № 169; 19—32 (англ.)

15155. Глинистые минералы некоторых почв Умбрии. Липпи-Бонкамби (I minerali argillosi di alcuni terreni dell'Umbria. Lippi-Boncambi Cesare), Ricerca scientifica, 1956, **26**, № 4, 1150—1153 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

15156. Минералогия некоторых индийских глин. Рамакришна-Рао (Mineralogy of some Indian clays. Ramakrishna Rao M.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A 43**, № 6, 359—367 (англ.)

Приведены результаты петрографич,. рентгеноструктурного, электронномикроскопич. и термич. исследований 5 образцов глин из разных районов Индии. Основным компонентом всех образцов является каолинит. В виде примесей присутствуют: кварц, мусковит, кианит; в малых кол-вах — тальк и органич. в-во; в очень малых кол-вах и следах — рутил, гематит, апатит, циркон, ортоклаз, кальцит, доломит, гиббсит и гидраты окиси Fe. Р. Хмельницкий

15157. Монтмориллонит и кристобалит в кузмицкой глине (Восточная Словакия). Конта (Montmorillonit a cristobalit v kuzmickém jílu (Vých. Slovensko). Konta Jiří), Univ. Carolina. Geol., 1955, **1**, № 2, 165—176 (чеш.; рез. русс., англ.)

Микроскопическим, хим., термич. и рентгеновским методами изучена мономинеральная монтмориллонитовая глина третичного возраста из района села Кузмицы, к северо-востоку от г. Кошице. Хим. состав глины (в %): SiO_2 77,95; Al_2O_3 11,80; Fe_2O_3 0,30; TiO_2 следы; CaO 0,38; MgO 2,25; потеря при прокаливании 7,28; сумма 99,96. Под микроскопом изучены октаэдрич. кристаллы кристобалита, заключенные в глине. Предполагается, что кристаллизация кристобалита происходила в ходе диагенетич. и последиагенетич. процессов при избытке аморфного SiO_2 в нормальных условиях. Г. Воробьев

15158. Минералогический и химический состав некоторых пелагических фораминифер. Эмилиани (Mineralogical and chemical composition of the tests of certain pelagic foraminifera. Emiliani Cesare), Micropaleontology, 1955, **1**, № 4, 377—380 (англ.)

Приведены результаты рентгеноструктурного и спектрографич. анализа 20 образцов, принадлежащих к 11 видам и 9 родам пелагических фораминифер. Образцы взяты на различном расстоянии от дна Карибского моря и вблизи экватора в Атлантическом и Тихом океанах. Состав материала раковин близок к чистому кальциту с вероятным содержанием Sr, замещающего Ca в структуре кальцита. Результаты спектрографич. анализа (средние величины по трем пунктам отбора соответственно в %): TiO_2 0,045; 0,060; 0,007; Al_2O_3 1,1; 0,62; 0,17; SiO_2 2,7; 1,5; 1,2; Fe_2O_3 0,37; 0,21; 0,08; MnO 0,029; 0,011; 0,017; MgO 0,36; 0,21; 0,06; SrO 0,13; 0,13;0,12. Р. Хмельницкий

15159. Лишайники как индикаторы литологических и геохимических условий в пустыне. Викторов **С. В.**, Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 5, 115—119

Изложены результаты наблюдений по распределению лишайников на различных горных породах и почвогрунтах в районе Серных Бугров, пустыня Кара-Кум. В названном районе лишайники обнаруживают определенную литологич. приуроченность. Существуют виды—индикаторы пород, подвергшихся определенным геохим. изменениям в процессе образования серы (*Lecanora desertorum*, *Aspicilia aspera f. hyspidoides* и, возможно, *Squamaria muralis*), и виды — индикаторы накопления гипса в рыхлых песчано-суглинистых толщах (*Collema minor*, *Lecidea decipiens*). Р. Хмельницкий

15160. Метод определения генезиса калийных пород по их химическому составу и его применение к месторождениям Предкарпатья. Валяшко **М. Г.**, Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3-4, Львов, Львовск. ун-т, 1956, 252—265

В результате анализа путей кристаллизации океанич. воды по метастабильному и стабильному путям были определены на хим. диаграмме области с фигуративными точками состава выделяющихся в процессе кристаллизации солей и пропитывающих их маточных рассолов. Применение этого метода к солям Предкарпатья, представленным многочисленными линзами пестрого минералогич. состава, позволило установить метастабильный путь их образования. Расположение фигуративных точек различного солевого состава в ограниченной области диаграммы указывает на их выделение из рапы одного бассейна; из первичных солей — сильвина, сакиита — в озерную стадию шло образование новых более устойчивых минералов. От характера этих вторичных процессов зависит минералогич. состав пород в линзах. Л. Флерова

15161. Метод определения содержания окисных и карбонатных минералов в осадочных горных породах. **Иллювиева Г. В.**, Тр. Н.-и. ин-та геол. Арктики, 1956, **86**, 160—186

На основании исследования растворимости отдельных карбонатных и окисных минералов предложены р-рители (2 н. уксусная к-та, 2—12,5%-ный р-р щавелевой к-ты, 2 н. уксусная к-та, содержащая $Na_2S_2O_5$), полностью переводящие в р-р кальцит, доломит, магнезит, сидерит, гидроокислы железа и пиролюзит. Названные р-рители менее агрессивны, чем 10%-ный р-р HCl и минимально затрагивают силикатную часть породы. Предложенный метод применен для анализа 5 образцов глинистых пород. Р. Хмельницкий

15162. О нескольких прослоях авгита на острове Тенерифе. Браво (Algunos yacimientos de Augita en Tenerife. Bravo Telesforo), Estudios geol., 1955, № 25, 27—35 (исп.; рез. франц., англ., нем.)

15163. Исследование монацита. Картха (Studies on monazite. Kartha K. N.), Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, 1955, **A4**, № 1, 53—62 (англ.)

Исследованы монациты, составляющие 3—5% прибрежных песков Траванкора. Хим. состав монацита (в %): ThO_2 8,73; окислы TR 61,73; P_2O_5 27,0, нерастворимый остаток 1,402. Предложен метод изготовления суперфосфата из отходов монацитов. А. Гарибянц

15164. О процессах карбонатизации индерских боратов. **Горбов А. Ф.**, Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 1, 139—140

На примере Индерского месторождения опровергается существовавшее раньше мнение об устойчивости ашарита к действию CO_2 и о легкой карбонатизации кальциевых боратов. В действительности кальциевые бораты не подвергаются карбонизации, а ашарит сохранился лишь в виде гнезд и линз в мощной оболочке вторичных карбонатов. Приведены данные 10 хим. анализов в различной степени карбонатизированного ашарита, из которых видно, что с уменьшением содержания B_2O_3 от 37,32% до следов и MgO от 44,96 до 3,29% увеличивается содержание CaO от 2,64 до 48,72% и CO_2 от 3,89 до 40,13%, т. е., при пересчете на минералогич. состав с уменьшением содержания ашарита растет содержание кальцита. Процесс схематически представляется следующим образом: $MgHBO_3 + H_2O + CO_2 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3 + MgSO_4 + H_3BO_3$. На первых стадиях замещения образуется доломит по схеме: $2MgCO_3 + CaSO_4 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + MgSO_4$. На месте ашарита постепенно накапливаются кальцит и доломит, а $MgSO_4$ и H_3BO_3 уносятся почвенными водами. В. Потапов

15165. Предварительные сообщения по гидротермальному синтезу хрупких слюд. Ту Гуан-чжи (脆雲母熱水綜合試驗的初步結果. 涂光熾), 地質學報, Дичжи сюэбао, Acta geol. sinica, 1956, **36**, № 2, 229—238 (кит.; рез. русс.)

Гидротермальным путем без давления в нейтр. или слабокислых р-рах при т-ре > 370° синтезирован маргарит. Избыток ионов Ca благоприятствует минерало-

образованию. Экспериментально установлено, что поле устойчивости минерала значительно ўже, чем К-содержащих слюд, что объясняет редкое нахождение маргарита в природе по сравнению с мусковитом и биотитом. В. Штерн

15166. **Механический анализ осадков из группы Синдзё. Като, Абэ** (Mechanical analysis of the sediments from the Shinjo group. Kato Iwao, Abe Masahiro), Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, ser. 3, 5, № 2, 213—224 (англ.)

15167. **Псевдоморфозы доломита по каменной соли в отложениях стебницкой серии Предкарпатья. Яснинская А. А., Колтун В. И.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1956, № 10, 339—340

15168. **Адсорбция красителей как метод идентификации глин. Додд** (Dye adsorption as a method of identifying clays. Dodd Charles G.), Bull. Div. Mines. Dept Natur. Resources. State Calif., 1955, № 169, 105—110, disscus., 110—111 (англ.)

Обсуждены существующие методы исследования глин на основе адсорбции ими различных красителей, и описан новый способ идентификации глинистых минералов. В качестве реактива употребляют 0,1%-ный спирт. р-р *n*-аминофенола. Каплю реактива наносят на 3—5 *мм*^{3} глины в углублении фарфоровой пластинки, перемешивают, после испарения р-рителя вновь перемешивают и добавляют каплю HCl (1 : 1). Через 10—15 мин. наблюдают окраску влажной пробы. Минералы группы монтмориллонита обнаруживают по наличию характеристич. темно-синих краев у зерен или агрегатов. При употреблении 0,5%-ного и 2%-ного р-ра реактива поверхность гидрослюд окрашивается в зеленые, оливково-зеленые, коричневые, желто-зеленые и каштановые тона. При употреблении 40%-ного или 2%-ного р-ра *n*-аминофенола и высушивании проб после добавления HCl (1 : 1) синяя или пурпурно-синяя окраски указывают на присутствие монтмориллонита, а различные оттенки розового цвета — на присутствие каолина. Образцы неизвестного происхождения рекомендуется обрабатывать разб. HCl для удаления избытка солей Fe и Mn. Эта обработка вызывает быстрое разрушение гекторита и медленное нонтронитов, вследствие чего испытание на монтмориллонит следует производить до обработки к-той. Т. Леви

15169. **Глинистые минералы и свободный кремнезем в силурийских карбонатных отложениях Чехословакии. Конта** (Jílové minerály a volný SiO_2 v karbonátových sedimentech českého siluru. Konta Jiří), Univ. Carolina, Geol., 1955, 1, № 1, 29—70 (чеш.; рез. русс., англ.)

На основании комбинированного изучения (микроскопич., термич., рентгенографич. и хроматографич. методами) нерастворимых в-в в известняках и мергелях воспроизводится палеогеографич. обстановка отложения карбонатов и решаются некоторые вопросы стратиграфии. Г. Воробьев

15170. **Заметки по геологии углеводородов. I.**—(Appunti di geologia degli idrocarburi. I.—), Metano, 1956, 10, № 4, 201—209 (итал.)

Рассмотрены различные теории происхождения нефти: отдается предпочтение гипотезе Мрачека и Потонье об органич. происхождении нефти из отложений сапропелей, состоящих из гниющих водорослей, смешанных с илом и песком. Водоросли содержат жировые в-ва, нелигнифицированную целлюлозу и другие необходимые компоненты для образования первичного материала нефти. В 1926 г. одновременно в СССР и США открыта флора анаэробных бактерий, живущих в нефти и способных вызывать различные хим. р-ции. Это подтверждает теорию ферментации и допускает возможность существования таких биохим. процессов, которые способны обеспечить превращение сапропелей в нефть. Приводится хим. состав некоторых природных нефтей и газов с указанием их физ. свойств и месторождений. Н. Халатова

15171. **Химическое изучение образцов углеводородов из зоны Никозия. Серио** (Studio chimice di manifestazioni d'idrocarburi nella zona di Nicosia. Serio Calogero), Riv. minerar. siciliana, 1956, 7, № 37, 13—14 (итал.)

Для характеристики полезных ископаемых района Никозия исследовались физ.-хим. свойства (показатель преломления, уд. вес, обработка кислотами) 3-х образцов битуминизированного глинистого мергеля, кремнистого песчаника с гранулами кварца и кристаллами кальцита, пропитанного битумом, и нефти, вытекающей из трещины в песчаные. В результате исследований установлена тождественность органич. в-в во всех образцах, указывающая на их общие генетич. связи. Н. Халатова

15172. **Геохимическая корреляция в каменноугольных копях. Брадач, Эрнст** (Geochemische Korrelationen in Steinkohlenbergbau. Bradacs Leopold-Kurt, Ernst Werner), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 2, 33 (нем.)

Изучено 15 проб, взятых из эссенских пластов верхнего карбона. Содержание B_2O_3 (в %) лежит в пределах: морской глинистый сланец 0,035—0,040 (2 определения), дельтовый глинистый сланец 0,015 (2 определения), лимнитовый глинистый сланец 0,008—0,009 (3 определения), глинистый сланец неопределенной фации 0,007—0,015 (6 определений), пробы из горизонта с рыбьей чешуей 0,022—0,030 (2 определения). Относительное высокое содержание В в глинистых осадках морского происхождения может быть использовано при фациальной корреляции карбоновых отложений. Р. Хмельницкий

15173. **Изменение углей с точки зрения физической химии. Карвейль** (Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie. Karwell J.), Z. Dtsch. geol. Ges., 1955 (1956), 107, 132—139 (нем.)

15174. **Проблема происхождения нефти. Кропоткин П. Н.,** Сов. геология, 1955, № 47, 104—125

Дана критика несостоятельности теории органич. происхождения нефти за счет изменений органич. в-ва в породах осадочного чехла. Рассмотрены тектонич. закономерности локализации нефти и газа. Предложена гипотеза неорганич. происхождения нефти как второстепенного побочного эффекта грандиозного процесса поднятия газообразных углеводородов вместе с N_2 и Не из недр Земли. В состав потока углеводородов, наряду с СН, входят более тяжелые и более сложные по своему составу предельные углеводороды, которые задерживаются в пористых осадочных породах, накапливаясь в форме кондесатных залежей и метановой нефти. Дальнейшее ее изменение, связанное с удалением фракции углеводородов наиболее легких и богатых Н, приводит к накоплению нафтенов, изопарафинов и т. д. Одновременно происходит некоторое окисление нефти и растворение в ней растительных продуктов, содержащихся во вмещающих породах. Длительное хим. взаимодействие нефти с осадочными породами, подземными водами и газами, деятельностью бактерий и других факторов приводит к тому, что нефть из различных стратиграфич. и литологич. горизонтов одного и того же месторождения заметно отличается по составу. Присутствие в золе нефтей и асфальтов элементов Ni, V, S, характерных для ультраосновных пород и каменных метеоритов, может

служить указанием на глубинное происхождение углеводородов. А. Фихман

15175. **Современные сведения о происхождении и накоплении нефти.** Смит П. В. В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, I. М., Гостоптехиздат, 1956, 351—368

15176. **Замерзание почв и рыхлых горных пород.** Пархоменко С. Г., Материалы к основам учения о мерзлых зонах зем. коры. Вып. 3. М., АН СССР, 1956, 40—84

Образование группы мерзлых (криофильных) горных пород представляет собой одну из ступеней геохим. разделения в-ва Земли-планеты. На процессы криофилогенеза в почвах и рыхлых породах значительное влияние оказывает твердая фаза, изменяющая структуру водн. р-ров. Уплотнение молекулярных эквипотенциальных слоев все более увеличивается по мере приближения поверхности частицы твердой фазы, и первые слои, ближайшие к поверхности твердой частицы, находятся под столь сильным давлением, что уже при положительных т-рах превращаются в твердое тело. Растворение солей вызывает в воде изменение внутреннего давления р-рителя, которое аналогично результатам воздействия на воду посторонней твердой фазы. Замерзание почв и горных пород протекает по эвтектич. схеме кристаллизации, которая осложняется образованием кристаллогидратов. Р. Хмельницкий

15177. **Исследование Кара-Богаз-Гола. Из работ Ин-та общ. и неорганич. химии АН СССР.** Уразов Г. Г., Поляков В. Д., Природа, 1956, № 9, 61—67

Обзор по истории исследования залива Кара-Богаз-Гол. Рассмотрены проблемы освоения залива как источника сульфатного сырья и других солей и концентрирования в его водах солей B, Br, J, Li, Sr, Cs, Rb. Л. Матвеева

15178. **Исследование морской соли.** Сабьончелло, Корач (Čistoća naše morske soli. Sabioncello P., Korać V.), Kemija u industriji, 1956, 5, № 1, № 5 — № 6 (сербохорв.)

15179. **Удобрения из атмосферы. Химия дождя (новая наука).** Штейнерт (Dünger aus der Atmosphäre. Die Chemie des Regens: eine neue Wissenschaft. Steinert Harald), Handelsblatt, 1956, 11, № 50, 4 (нем.)

15180. **Содержание Cl^- и $SO^2{}_4{}^-$ в атмосферных осадках СССР. Обзор.** Чилингар (Cl' and SO_4'' content of atmospheric precipitation in USSR: a summary. Chilingar George V.), Trans. Amer. Geophys. Union, 1956, **37**, № 4, 410—412 (англ.)

15181. **Содержание криптона и ксенона в атмосферном воздухе.** Глюкауф, Китт (The krypton and xenon contents of atmospheric air. Glueckauf E., Kitt G. P.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1199, 557—565 (англ.)

Определено содержания Kr и Xe. Перегонкой отделяется Ar и N_2, затем обычным хим. путем удаляется O_2; газохроматографич. разделение Kr и Xe происходит при прохождении их через столб охлажд. древесного угля с последующим очищением от оставшихся примесей. Процессы перегонки и разделения контролируются при помощи радиоактивных Kr^{85} и Xe^{133}; окончательные результаты проверяются масс-спектрографически. Содержание Kr $1{,}139 \pm 0{,}01 \cdot 10^{-6}$ (по данным 9 анализов), Xe $0{,}086 \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}$ (по данным 3 анализов). Л. Флерова

15182. **Изотопный состав водорода газов Лак.** Рот (Composition isotopique de l'hydrogéne des gaz de Lacq. Roth Étienne), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3097—3100 (франц.)

Содержание дейтерия (D_2) в водороде, полученном из метана газов Лак, равно среднему содержанию его в поверхностных водах: 150 ч. на 1 млн. Водород H_2S содержит D_2 90 ± 10г. на 1 млн. Это объясняется р-цией изотопного обмена между водородом и водой, происходящей при т-ре месторождения. В рассматриваемом газе 80% водорода получается из CH_4 и 10—11% из H_2S. Даны методы освобождения H_2S от метана и других углеводородов и определения D_2 в водороде из очищ. H_2S. Найдено, что содержание D_2 колеблется от 90 до 150 ч. на 1 млн., что зависит от объемного соотношения $H_2S : H_2O$ и т-ры. Точное определение содержания D_2 в H_2S исследуемого газа дает возможность предполагать т-ры месторождения. Д. Коднер

15183. **Лимнологическое изучение некоторых озер Рюанды. I. Географическая карта. II. Температурное и химическое изучение.** Дама (Etude limnologique de quelques lacs ruandais. I. Le cadre géographique. II. Etude thermique et chimique. Damas H.) Mét. Inst. roy. colon. belge. Jec. sci. natur. et méd. 1954, **24**, № 2, 92 p. ill.; № 4, 116 p.) (франц.)

II. Производилось изучение 7 озер Рюанды (Центральная Африка). Определялись на различных глубинах: т-ра, электропроводность, общая жесткость, свободная CO_2, pH, растворенный O_2, H_2S, NH_4, NO_2, NO_3, PO_4 и SiO_2. Во всех озерах наблюдается температурное расслоение. Воды озер относительно бедны электролитами. Большая часть отложений находится в зоне с малым содержанием или вовсе лишенной O_2, что объясняет бедность и монотонность их фауны (за исключением обширного и неглубокого озера Ругверо). Азотистые в-ва и фосфаты содержатся в воде озер в ограниченных кол-вах. В. Красинцева

15184. **Влияние водорослей на физические и химические условия в водоемах.** Бернатович (Wpływ roślin wodnych na warunki fizyczne i chemiczne zbiorniku wodnego. Bernatowicz Stanisław), Gospod. rybna, 1956, 8, № 8, 1—2 (польск.)

Показано, что влияние растений на водоемы различно. Водоросли, развивающиеся под водой, приводят к нагреванию водоемов, плавающие водоросли уменьшают нагревание. Содержание растворенного в воде кислорода сильно зависит от развития водорослей, с их развитием связаны изменения в содержании Ca, CO_2, pH и биогенных соединений, кол-во которых уменьшается при максимуме вегетации и увеличивается при отмирании. Н. Лобанов

15185. **Колориметрическое определение содержания малых количеств натрия в воде.** Като, Окинака, Номура (水中の微量ナトリウムの比色定量法. 加藤多喜雄, 沖中裕, 野村拓夫), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 2, 106—107 (япон.)

15186. К. **Тяжелые минералы. Руководство по определению тяжелых минералов в породах (учебник для вузов).** Рост (Těžké minerály. Příručka k určování těžkých minerálů ve výplavcích. Celostátní vysokošk. učebnice. Rost Rudolf. Praha, ČSAV, 1956, 258 (2), s., il., 27. 50 Kčs. (чеш.)

15187 К. **Геология нефтяных и газовых месторождений.** Ред. А. А. Трофимук (4-й Междунар. нефт. конгресс, т. I). М., Гостоптехиздат, 1956, 534 стр., илл., 36 р. 65 к.

15188 Д. **Закономерности распределения ванадия и никеля по фракциям нефтей девонских отложений Волго-Уральской области.** Деменкова П. Я. Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. нефт. н.-и. геол.-развед. ин-т, М.—Л., 1956

15189 Д. Геохимические основы поисков руды по растениям и почвам (биогеохимический метод поисков). Малюга Д. П. Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н., Ин-т геохимии и аналит. химии АН СССР, М., 1956

15190 Д. Минералогия пегматитов Западной Волыни. Винар О. Н. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Львовск. ун-т, Львов, 1956

15191 Д. Гидрохимическая характеристика Суйфуно-Ханкайской депрессии Южного Приморья в связи с оценкой перспектив возможной нефтегазоносности мезозоя и третичных отложений. Филонов В. А. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т нефти АН СССР, М, 1956

См. также: Структура, состав и св-ва минералов 14463, 14475, 14479. Состав и св-ва минералов, руд, почв, пород, природных вод и углей 15720, 15728, 15739, 15754, 15767, 15772, 15776, 15778, 15808, 15821, 15835, 15856, 16017, 16070, 16471, 16473, 16481. Др. вопр. 14524

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

15192. К вопросу о таутомерии α-пиридона и карбостирила. Кабачник М. И., Иоффе С. Т., Шейнкер Ю. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 2025—2029

Предпринята попытка определения положения таутомерного равновесия лактим-лактамных форм потенциометрич. методом (РЖХим, 1954, 17973). В качестве стандартов для потенциометрич. измерений были выбраны с одной стороны N-алкилзамещ. пиридона, с другой 2-алкоксипроизводные пиридина. Получены следующие значения pK_b в 7- и 80%-ном водн. спирте при 20°: N-метилпиридон (**I**), 12,16, 11,27; N-этилпиридон (**II**), 12,37, 11,42; N-метилхинолон (**III**), 12,38, 11,44; 2-метоксипиридин (**IV**), 10,57, 11,10; 2-метоксихинолин (**V**), 11,19, 11,75; 2-этоксихинолин (**VI**), 10,96, 11,58; α-пиридон (**VII**), 12,17, 11,34; карбостирил (**VIII**), 12,52, 11,56; 4,6-диметил-2-пиридон (**IX**), 12,26, 11,45. Измерить константы ионизации 5-йод- (**X**), 5-бром-(**XI**), 3,5-дибромпиридона (**XII**) и 5-бром-2-метоксипиридина (**XIII**) не удалось из-за крайне слабых основных свойств. Полученные значения pK_b хорошо удовлетворяют ур-нию Бренстеда, давая линейную зависимость с tg α = 1, причем соединения с лактимной структурой (**IV—VI**) дают одну прямую, а в-ва **I—III** другую прямую, параллельную первой. Точки, отвечающие в-вам **VII—IX**, практически ложатся на прямую, проходящую через **I—III**. Таким образом, потенциометрич. метод показал, что таутомерное равновесие **VII**, **VIII** и **IX** существенно смещено в сторону лактамной формы. Сравнение ИК-спектров **X—XIII** со спектрами **VII**, **IX** и 2-этоксипиридина (**XIV**) указывает, что таутомерное равновесие не смещается при введении галоидов в 3- и 5-положении или CH_3-групп в 4- и 6-положении кольца пиридона. Приведены кривые ИК-спектров **VII** и **IX—XIV** в спирте. Г. Балуева

15193. Системы имин — енамин и механизм их окисления. Уиткоп (Imine — enamine systems and the mechanism of their oxidation. Witkop Bernhard), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2873—2882 (англ.)

Исследование ИК-спектров циклич. и экзоциклич. азометинов и их солей показало, что 2, 3, 4, 5, 6,7-гексагидроиндол (**I**), а также 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидрохинолин (**II**), которым приписывали структуру енаминов, являются иминами. Хлоргидраты **I** и **II** имеют строение солей иминов. Циклогексилиденциклогексиламин содержит оба таутомера. Таутомерное равновесие циклогексанонанила (**III**) очень сильно сдвинуто в сторону иминоформы, циклогексилиденанилина (**IV**). Хотя этиловый эфир β-аминокротоновой к-ты (**V**) имеет внутрикомплексную енаминную структуру, он образует соли, отвечающие строению имина, этилового эфира β-иминомасляной к-ты (**VI**). Р-ция NH_3 с 2-карбэтоксициклопентаноном (**VII**), содержащим 4,5% енольной формы, или с этиловым эфиром тетрагидросалициловой к-ты (76% енола) приводит к соответствующим енаминам, 2-карбэтоксициклопентениламину (**VIII**) и этиловому эфиру тетрагидроантраниловой к-ты (**IX**); стабильных солей этих енаминов получить не удалось. Вопреки литературным данным (Seher A., Arch Pharmaz., 1951, **284**, 371) о существовании шиффовых оснований $C_6H_5CH(CH_3)CHO$ (**X**) и $(C_6H_5)_2CHCHO$ (**XI**) в двух стабильных таутомерных формах, удалось получить только имин $C_6H_5CH(CH_3)$-$CH = NH$ (**XII**), спектр которого отчетливо отличается от ИК-спектра $C_6H_5C(CH_3) = CHN(CH_3)_2$ (**XIII**). Конденсация **X** с анилином дала продукт $C_{19}H_{17-19}N_2$ (**XIV**), не идентичный с паралейканилином или его изомерами. Конденсация **X** с *n*-анизидином (**XV**) дала *n*-метоксианил-**X** — очень нестойкое в-во, в р-ре присоединяющее 1 моль O_2 с образованием нестойкой гидроперекиси, быстро переходящей в ацетофенон и *n*-формиланизидид, возможно через промежуточный ион или по циклич. механизму. Так как обе таутомерные формы при действии O_2 или O_3 дают одинаковые продукты, р-ция с O_3 не может служить методом, устанавливающим положение двойной связи в системе енамин — имин. **XI** с NH_3 в эфире дает в-во с т. пл. 89°, показавшее в $CHCl_3$ отчетливую полосу связи C = N. Этот же продукт, полученный в другой среде (спирты, этилацетат или CS_2), дает полосу енамина. Попытки выделить этот енамин привели к соединению $C_{26}H_{23}N$, которому приписано строение дивиниламина $[(C_6H_5)_2C = CH]_2NH$ (**XVI**), так как оно обладает нейтр. или очень слабоосновными свойствами и дает отчетливую полосу при 2,98 μ, характерную для вторичных аминов. Превращение таутомерной смеси $(C_6H_5)_2CHCH = NH$ (**XVII**) ⇄ $(C_6H_5)_2C = CHNH_2$ в **XVI** идет, по-видимому, через промежуточный винилдигидроамидин с последующим отщеплением NH_3. *n*-Метоксианил-**XI**, катион которого также имеет строение имина, в р-ре легко поглощает O_2, образуя нестойкую гидроперекись, разрушающуюся до бензофенона и *n*-форманизидида. Для $(C_6H_5)_2CHC = N(CH_2)_3CH_2$ (кольцо) следует принять структуру имина. Сопоставление ИК-спектров 1-метил-3,4-дигидро-6,7-метилендиоксиизохинолина (**XVIII**), 1-(α-пиколаль)-1,2,3,4-тетрагидро - 6,7-метилендиоксиизохинолина (**XIX**), дигидроберберина (**XX**) и их катионов показывает, что **XVIII** и его катион имеют структуру имина, а **XIX** и соответствующий катион — структуру енамина. Свободное основание **XX** является енамином, а его катион — имином. Для дигидробуфотенина (**XXI**) были сняты ИК- и УФ-спектры, однако полученных данных недостаточно для установления структуры **XXI** и его катиона. 3- [β-кето-γ-(4,5-ди-

гидропирролил)-пропил]-4-хиназолон и 3- [β-кето-γ-(5-окси-1,4,5,6-тетрагидро-2-пиридил)-пропил]-4-хиназолон, по-видимому, имеют строение экзо-, а не эндоциклич. виниламинов. При смешивании 50 *мг* I в абс. эфире с 0,8 *экв.* 0,1 н. эфир. р-ра HCl выпадает хлоргидрат I, очень гигроскопич. кристаллы, т. пл. 160—162° (из хлф.-этилацетата). Хлоргидрат **IV** получен из III и HCl в эфире; возгоняется > 100° и плавится при 131—133° с выделением газа. При пропускании через 88 *г* IV тока сухого O_2 (80°, 15 час.) после экстракции эфиром, C_6H_6 и CH_3OH из остатка выделен продукт $C_{18}H_{20}N_2O_2$, т. пл. 239—240° (из CH_3OH). В другом опыте выделены также $C_{23}H_{30}N_2O_3$, т. пл. 157—159° (из CH_3OH), и $C_{18}H_{16}N_2$, т. пл. 109—110,5°. Для получения хлоргидрата к эфир. р-ру **V** добавляли HCl в эфире, выпавший осадок промывали абс. эфиром и немедленно без доступа влаги переносили в вазелиновое масло. При р-ции **VII** с сухими NH_3 получают **VIII**, т. пл. 59° (из петр. эф.). Аналогично из 2-карбэтоксициклогексанона получен **IX**, т. пл. 75°. 2 *г* **X** в 10 *мл* CH_3OH насыщали при 0° сухим NH_3; после 4 дней (—5°) выделяют 1,7 *г* **XII**, т. пл. 100—105° (из сп.). **XIII** синтезирован пропусканием сухого $NH(CH_3)_2$ через **X**; продукт р-ции был отогнан при 52°/1 *мм*. При проведении этой р-ции в среде CH_3OH был выделен продукт $C_{11}H_{15}NO_2 \cdot {}^1/_3\ H_2O$, т. пл. 150—152°. Хлоргидрат **XIII** получен р-цией HCl с **XIII** в эфире; гигроскопич. кристаллы, двойная т. пл. 60—80° и 168—170°. Из 4,47 *г* **X** и 4,0 *г* **XV** после экзотермич. р-ции, выделяют очень нестойкие кристаллы, т. пл. 70—80°. Р-ция эквимолярных кол-в **X** и анилина в C_6H_6 или CH_3OH дает **XIV**, т. пл. 134—136° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 244—248° (возгоняется 150°). **XI** и **XV** в эквимолярных кол-вах в CH_3OH дают *п*-метоксианил-XI, очень гигроскопичные и нестойкие кристаллы, т. пл. 48—75°. Хлоргидрат **XXI** был получен из соответствующего пикрата, разлагается, не плавясь, до 300°. Приведены кривые ИК-спектров **V**, **III** и их солей. Г. Балуева

15194. Строение моносемикарбазона адренохрома. **Рамирес, Оствальден** (The structure of adrenochrome monosemicarbazone. Ramirez Fausto, Ostwalden Peter von), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 12, 1676—1680 (англ.)

На основании УФ-спектров водн. р-ров семикарбазона адренохрома (I) и pK_a, измеренных при различных pH, а также ИК-спектра I в твердом состоянии рассмотрено его строение и показано, что I при pH 1,1 ($\lambda_{макс}$ 377 *мμ*, ε 29100) находится в катионной форме; повышение pH до 4,0 приводит к появлению нейтр. формы и соответствующему смещению $\lambda_{макс}$ до 357 *мμ*, остающемуся при pH 6,1—7,1. При дальнейшем изменении pH до 10—13 в спектре I появляется максимум при 437 *мμ*, указывающий на появление анионной формы. Р. Глушков

15195. Борорганические соединения. Сообщение 10. О комплексной природе борорганических кислот. **Михайлов Б. М., Козминская Т. К., Блохина А. Н., Щеголева Т. А.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 6, 692—695

Борорганические к-ты $RBOH_2$ в р-циях с основаниями акцептируют OH′ и образуют комплексные соли $[RB(OH)_3]Me$ (Me — одновалентный металл). Изучены соли щел. металлов фенил-, *о*-толил-, *п*-бромфенил-, *п*-анизил- и α-нафтилборениевых к-т, которые получены смешением эквимолярных кол-в $RB(OH)_2$ и соответствующего основания с последующим упариванием р-ров и очисткой солей кристаллизацией. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 11792. А. Курсанова

15196. Стандарт абсолютной конфигурации оптически активных дифенилов. **Берсон** (A standard of absolute configuration for optically active biphenyls. Berson Jerome A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4170 (англ.)

Предложен путь установления абс. конфигурации оптически активных дифенилов. Тебаин, абс. конфигурация которого ныне известна (РЖХим, 1956, 61661), при действии C_6H_5MgBr превращается через одно из двух возможных промежуточных состояний (Iа, Iб) в смесь двух фенилдигидротебаинов (II), отличающихся только конфигурацией у асимметрич. атома. Промежуточное состояние Iа выгоднее, чем Iб из-за меньшего напряжения, поэтому фенильные ядра в II имеют именно тот взаимный поворот, который показан на схеме. От II можно перейти к более простым производным дифенила, конфигурация которых, следовательно, выражается ф-лой III. В. Потапов

15197. 1,2-дикарбоновые кислоты. Часть II. Диастереоизомерные α,α′-диметилянтарные кислоты и их производные. Влияние конформации на устойчивость. **Линстед, Уолли** (1 : 2-dicarboxylic acids. Part II. The diastereoisomeric α, α′-dimethylsuccinic acids and their derivatives. Effect of conformation on stability. Linstead R. P., Whalley Margaret), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3722—3730 (англ.)

Конденсацией циангидрина ацетальдегида (I) с $NCCH_2COOC_2H_5$ с последующим метилированием синтезирован этиловый эфир α, β-дициано-α-метилмасляной к-ты (II), при полном гидролизе которого получена смесь диастереоизомерных α,α′-диметилянтарных к-т (III). Из смеси III получены чистые *dl*- и *мезо*-III, их диамиды (IV), динитрилы (V), ангидриды (VI), имиды (VII) и метиловые эфиры (VIII). Проведено сравнительное изучение инверсии в рядах III и гексагидрофталевой к-ты (IX) и их производных. Наблюдались следующие переходы: для III *dl* → *мезо*; для IX *мезо* → *dl*, для диамидов соответственно *dl* → *мезо* и *мезо* → *dl*; для циангидридов *мезо* → *dl*, *dl* → *мезо*; для имидов *мезо* → *dl*, *dl* → *мезо*, т. е. в ряду производных III соединения с открытой цепью устойчивы в *мезо*-форме, а гетероциклич. производные — в *dl*-форме Для производных IX наблюдается обратная картина. Это явление объясняется с точки зрения наиболее выгодных конформаций производных III и IX. Авторы предлагают отказаться от принятой ранее в номенклатуре III системы обозначений «фумароид» и «*транс*» для стабильной формы и «малеиноид» и «*цис*» для лабильной формы, приводящей к путанице, и придерживаться обозначений *мезо*- и *dl*. К смеси 49 *мл* жидкой HCN и 2,5 *мл* пиперидина прибавляют по каплям 50 *г* CH_3CHO, оставляют на 12 час. при 10°, прибавляют 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 и получают I, выход 85%, т. кип. 102°/30 *мм*. Смесь 40 *г* II, 14 *г* KOH и 40 *мл* CH_3OH оставляют на 48 час. при ∼20°, осадок K-соли отфильтровывают, из р-ра отгоняют CH_3OH, прибавляют 40 *мл* воды, экстрагируют эфиром; экстракт гидролизуют конц. HCl и получают 1,5 *г* *мезо*-III, т. пл. 195—197°. Из водн. слоя выделяют *dl*-V, выход 6%, т. пл. 56—58° (из петр. эф.-сп.). 102 *мг* *dl*-V кипятят с конц. HCl и получают *dl*-III, выход 71%, т пл. 125—127°. Обработкой II р-ром KOH в

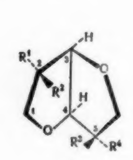
CH_3OH (3 часа, ~20°) получают моногидрат α, β-дициано-α-метилмасляной к-ты (X), выход 14%, т. пл. 175—177° (разл.; из водн. сп.). При кислом гидролизе 500 *мг* X получают 380 *мг* *мезо*- и 130 *мг* *dl*-III. 1 *г* X нагревают 20 мин при 170° и получают смесь *мезо*- и *dl*-V, при гидролизе которой получают *мезо*-III, выход 61%. Если перед подкислением гидролизата не отделять K-соль, можно выделить α, α'-диметиламидоянтарную к-ту, т. пл. 153—158° (из сп.), при нагревании которой с CH_3COCl (4 часа) образуется *dl*-VII. 50 *г* II кипятят 24 часа с 300 *мл* конц. HCl и при охлаждении получают *мезо*-III, выход 38%. Из фильтрата выделяют загрязненную *dl*-III, выход 48%. 1 *г* смеси V кипятят 2 часа с 5 *мл* конц. HCl, получают *мезо*-III, выход 520 *мг*; из фильтрата получают 340 *мг* *dl*-III. 100 *мг* *dl*-III кипятят с конц. HCl 40 час. и получают *мезо*-III, выход 5%. 30 *г* смеси III растворяют в 45 *мл* конц. NH_4OH и получают *dl*-VII, выход 71%, т. пл. 107—109° (из воды); при гидролизе получают *dl*-III, выход 78%. Р-р 2 *г* *dl*-VII в 8 *мл* конц. NH_4OH оставляют на 48 час. при ~20° и получают *dl*-IV, выход 64%, т. пл. 221—223°; при кристаллизации легко изомеризуется. 1 *г* *dl*-VII нагревают (90°, 8 час.) в запаянной трубке с 5 *мл* метанольного NH_3 и получают *dl*-IV, выход 72%; при гидролизе дает *dl*-III, выход 60%. 112 *мг* *dl*-IV нагревают при 220° до прекращения выделения NH_3 и получают *dl*-VII, выход 70%. Через суспензию 50,5 *г* *dl*-IV в 610 *мл* сухого C_5H_5N пропускают при 60—70° ток сухого $COCl_2$, выливают на лед и получают *dl*-V, выход 75%, т. пл. 48—51°. Смесь 13 *г* *мезо*-III, 25 *мл* CH_3OH, 50 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 7 час. и из бензольного слоя выделяют *мезо*-VIII, выход 80%, т. кип. 110—112°/35 *мм*. Р-р 31,5 *г* *мезо*-VIII и 90 *мл* конц. NH_4OH в CH_3OH нагревают 5 дней при 165° и получают *мезо*-VI, выход 21%, т. пл. 300—302°. Пропусканием $COCl_2$ через суспензию *мезо*-IV в C_5H_5N получают *мезо*-V, выход 13%, т. пл. 45—46°. К суспензии 2,7 *г* Na-соли *мезо*-III в 40 *мл* эфира прибавляют 1,5 *мл* $SOCl_2$ и получают *мезо*-VI, выход 74%, т. пл. 39—40°. Гидрированием имида диметилмалеиновой к-ты в спирте над Pt (из PtO_2) получают *мезо*-VII, выход 92%, т. пл. 45—47°. Часть I см. РЖХим, 1955, 13887. Ю. Волькенштейн

15198. Конформация катехинов и галлокатехинов. **Робертс** (The conformation of catechins and gallocatechins. Roberts E. A. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 28, 737 (англ.)

Автор пересматривает свою старую точку зрения (РЖХим, 1956, 25843) и поддерживает представление о том, что при полукресловидной конформации хроманового кольца катехину принадлежит конформация 2(*П*)-арил-3(*П*)-гидроксил; эпикатехину 2(*Э*)-арил-3(*П*)-гидроксил. В. Потапов

15199. Стереохимия производных 1,4-3,6-диангидрогекситов. **Коп, Шэнь** (The stereochemistry of 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol derivatives. Cope Arthur C., Shen T. Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3177—3182 (англ.)

Изучение взаимодействия 1,4-3,6-диангидро-D-маннита (I), 1,4-3,6-диангидро-D-глюцита (II) и 1,4-3,6-диангидро-L-идита (III) в виде тозилатов (соответственно IV, V и VI) с тетраэтиламмонийацетатом (VII), аммиаком, фталимидом калия (VIII) и деметиламином (IX) показало, что при *эндо*-расположении тозильной группы р-ция идет легче, чем при *экзо*-расположении. Это связано с тем, что протекающие р-ции относятся к типу S_N2, протекают с вальденовским обращением и для осуществления их необходим подход нуклеофильного реагента со стороны, противоположной тозильной группе, а при *экзо*-расположении последней этот подход затруднен пространственными препятствиями. На основании полученных результатов авторы считают необходимым пересмотреть конфигурации соединений исследуемой группы, а также некоторых других. Из 35 *г* IV, 40 *г* моногидрата VII (кипячение 70 час. в 400 *мл* ацетона, упаривание до 100 *мл*, добавление воды, извлечение $CHCl_3$) получено 79% 1-4-3,6-диангидро-L-идитдиацетата (X), т. кип. 100—110°/0,5 *мм*, т. пл. 57—57,6°, $[\alpha]^{25} D$ 89,6° (*c* 1,5; $CHCl_3$), при действии C_6H_5COCl и KOH превращается в бензоильное производное, т. пл. 110,6—111,4° (из водн. сп.), $[\alpha]^{26} D$ 134,2° (*c* 3; $CHCl_3$). Конфигурация X



I $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=OH$; II $R^1=R^3=OH$, $R^2=R^4=H$; III $R^1=R^4=OH$, $R^2=R^3=H$; IV $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=OTs$; V $R^1=R^3=OTs$, $R^2=R^4=H$; VI $R^1=R^4=OTs$, $R^2=R^3=H$; X $R^1=R^4=OCOCH_3$, $R^2=R^3=H$; XI $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=OCOCH_3$; XII $R^1=R^3=OCOCH_3$, $R^2=R^4=H$; XIII $R^1=OTs$, $R^2=R^3=H$, $R^4=OCOCH_3$; XV $R^1=R^4=C_6H_4(CO)_2N$, $R^2=R^3=H$; XVI $R^1=R^4=NH_2$, $R^2=R^3=H$; XVII $R^1=R^4=N(CH_3)_2$, $R^2=R^3=H$; XVIII $R^1=OTs$, $R^2=R^3=H$, $R^4=N(CH_3)_2$; XIX $R^1=R^3=N(CH_3)_2$, $R^2=R^4=H$; XX $R^1=R^3=NH_2$, $R^2=R^4=H$; XXI $R^1=R^4=Cl$, $R^2=R^3=H$

следует из того, что он не идентичен с (XI) (получен из I и $(CH_3COO)_2O$ при 0—5°, 2 дня) и (XII) (Montgomery R., Wiggins L. F., J. Chem. Soc., 1948, 237) и из того, что гидролиз X 1 н. $Ba(OCH_3)_2$ (18 час. при 5°) дает 89% III, т. пл. 43—45,5° $[\alpha]^{25} D$ 18,7° (*c* 2; вода). Из 9,0 *г* V и 5,0 *г* VII (кипячение 72 часа, разбавление водой, извлечение $CHCl_3$) получено 66,5% (XIII), т. пл. 95,5—96,3° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25} D$ 50,5° (*c* 4,7; $CHCl_3$). Из XIII деацетилированием (как при превращении X в III) и действием *п*- толуолсульфохлорида (XIV) получен VI, не давший депрессии с VI, полученным из III действием (XV) в пиридине. VI не реагирует в аналогичных условиях с VII. Из 22,6 *г* IV, 20 *г* VIII и 300 *мл* диметилформамида (40 час. при 110°, разбавление водой, промывка осадка кипящим сп.) получено 34% XV, т. пл. 243,4—243,6°, $[\alpha]^{25} D$ 168° (*c* 1; $CHCl_3$). Из 8,08 *г* XV, 1,51 *г* 85% гидразингидрата и 200 *мл* спирта (кипячение 48 час., затем 1 час с 20 *мл* 4 н. HCl, упаривание досуха, растворение в воде, очистка через оксалат) получено 78% (XVI), т. кип. 110°/0,2 *мм*, т. пл. 59—60°; пикрат, т. пл. 227,8—228,1°. Из 39 *г* IV, 70 *г* IX в 500 *мл* тетрагидрофурана (72 часа, автоклав при 120°, упаривание, добавление 100 *мл* 20%-ного KOH, извлечение 4×100 *мл* эфира) получено 44% (XVII), т. пл. 57,5—58,5° (очистка возгонкой при 40°/0,2 *мм*), $[\alpha]^{26} D$ 30,0° (*c* 2,1; вода); *бис*-йодметилат, т. пл. 260° (из разб. сп.), $[\alpha]^{26} D$ 33,3° (*c* 2,2; вода); пикрат т. пл. 222° (из водн. сп.). (В оригинале ошибочно указано, что пикрат получается из III и пикриновой к-ты. *Прим. реф.*). Встречный синтез XVII из XVI, CH_2O и HCOOH или из XVI и CH_3J. V в аналогичных условиях с IX дает (XVIII), идентифицированный в виде пикрата, т. пл. 179,4—180,8° (из CH_3OH), и йодметилата, т. пл. 177,6—178,6° (из сп.); проведение этой же р-ции 48 час. при 165° приводит к (XIX), т. пл. 54,6—55,4° (очистка возгонкой при 80°/0,5 *мм*), $[\alpha]^{25} D$ 106,3° (*c* 1,6; вода); не дает депрессии с XIX, полученным из (XX) действием CH_2O и HCOOH. *Бис*-йодметилат XIX, т. пл. 292—295°. Из 0,72 *г* XVI в 3 *мл* конц. HCl и 30 *мл* лед. CH_3COOH добавлением 2 *г* бутилнитрита (при 0°, стояние 18 час. при ~20°, упаривание, извлечение $CHCl_3$, перегонка 130°/0,2 *мм*, хроматографирование на 10 *г* активной Al_2O_3 в петр. эфире: эфире = 5 : 1) получено 11,2% (XXI), не дает депрессии с продуктом действия на I $SOCl_2$ в пиридине. При р-ции XX с бутилнитритом также получается XXI. Все т-ры плавления исправлены; т-ры кипения не исправлены. В. Потапов

15200. Циклические сульфиты — производные хлорпропандиолов. **Мар, Клайн, Миллен-**

П р и т ч а р д, У о т с о н (Cyclic sulphites derived from the chloropropanediols. M a r e P. B. D. d e l a, K l y n e W., M i l l e n D. J., P r i t c h a r d J. G., W a t s o n D.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1813—1817 (англ.)

При взаимодействии $SOCl_2$ с 2-хлорпропандиолом-1,3 (I) образуются геометрич. изомеры циклич. 2-хлортриметиленсульфита-1,3, с т. пл. 42° (IIа) и 62° (IIб), строение которых установлено сравнением их ИК-спектров со спектрами циклич. сульфита 5β-холестандиола-3β,5 (III), этиленсульфита (IV), пропиленсульфита (V), триметиленсульфита (VI) и циклич. сульфита бутандиола-1,3 (VII). Для III возможны *цис-* и *транс*-конфигурации, для каждой из которых возможны формы кресла и ванны, однако, по мнению авторов, допустимы лишь

IIа R=Cl, R'=H
IIб R=H, R'=Cl
IIIа
IIIб

(IIIа) (*транс*-; кресло) и (IIIб) (*цис*-; ванна) с экваториальными связями S=O в обеих формах. Из сравнения ИК-спектров следует, что в II—VII связи S=O также, по-видимому, экваториальны. Вследствие значительной полярности связей S=O и C—Cl форма ванны для IIа и IIб должна быть мало устойчивой; в силу изложенных соображений авторы предлагают для IIа структуру *транс*-2-хлортриметиленсульфита с экваториальными связями S=O и C—Cl и для IIб — *цис*-2-хлортриметиленсульфита с экваториальной связью S=O и аксиальной связью C—Cl. 20 *г* I и 13,4 *мл* $SOCl_2$ в 100 *мл* эфира кипятят 12 час., выход IIа 13 *г*, т. кип. 67—73°/12 *мм*, т. пл. 42° (из воды), и выход IIб 3 *г*, т. кип. 96°/12 *мм*, т. пл. 62° (из воды). 10 *г* VIII, 6,7 *мл* $SOCl_2$, 50 *мл* толуола и 50 *мл* эфира кипятят 12 час., получают 9,5 *г* 3-хлорпропиленсульфита, т. кип. 95°/12 *мм*, 210°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4808. От р-ра 135 *мг* 5β-холестандиола-3β,5 в 15 *мл* $CHCl_3$ отгоняют 5 *мл* р-рителя, добавляют при —12° 1 *мл* пиридина и 0,75 *мл* $SOCl_2$ и оставляют при ~20° (36 час.); разбавляют водой (0°) и экстрагируют эфиром. Остаток после отгонки эфира хроматогр. на 4 *г* Al_2O_3, петр. эф.+ 10—20% C_6H_6 вымывают III, т. пл. 160—162° (из C_5H_{12}) [α] *D* + 4,5° (*с* 1,4; $CHCl_3$), [*M*] *D* + 20°. Иногда получают полиморфную форму III с т. пл. 135—137° (из C_5H_{12} или CH_3OH). IV—VII получают кипячением соответствующего диола с $SOCl_2$. Перечисляют в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$: IV, 90/42, 1,4448; V, 92/40, 1,4354; VI, 90—91/38, 1,4498; VII, 59/10, 1,4437. Для всех сульфитов приводятся ИК-спектры. О. Охлобыстин

15201. Влияние пространственного фактора на образование *эритро*- и *трео*-изомеров. Ф е л к и н (Influence stérique dans la formation des couples érythro-thréo. F e l k i n H u g h), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 1050—1057 (франц.)

Обзор, посвященный пространственной избирательности некоторых р-ций в алифатич. ряду. На основе изучения и обобщения литературного материала сделан вывод, что в случае обратимой р-ции, которая может теоретически привести к двум диастереоизомерам, обычно образуется в преобладающем кол-ве (или исключительно) тот, в котором заместители расположены пространственно наиболее выгодно друг относительно друга (термодинамически наиболее стабильный диастереоизомер). Этот случай рассмотрен на примере пинаколинового восстановления кетонов с помощью Mg и MgJ_2. В случае необратимой р-ции в продуктах преобладает тот диастереоизомер, скорость образования которого больше (т. е. тот, которому соответствует наиболее выгодное переходное состояние). Рассмотрены три типа необратимых р-ций, которые могут привести к двум диастереоизомерам: а) р-ции, в которых стереоизомерия предопределена исходным в-вом (рассмотрено на примере электрофильного присоединения Br_2 к C=C-связи, каталитич. гидрирования C=C-связи, размыкания эпоксидного цикла и т. д.); в большинстве этих случаев конфигурация продуктов определяется конфигурациями исходных в-в; б) р-ции, в процессе которых образуется второй центр асимметрии в молекуле, которая уже имела один асимметрич. атом (взаимодействие RMgX и RLi с карбонилсодержащими соединениями); в) р-ции, при которых сразу образуются два центра асимметрии (напр., взаимодействие несимметричных кетонов с некоторыми несимметрично замещ. соединениями, содержащими подвижный водород). Библ. 24 назв. Н. Волькенау

15202. Влияние конформации на S_N2 реакции. И л и л, Р о (Conformational effects in S_N2 reactions. E l i e l E r n e s t L., R o R o l l a n d S.), Chemistry and Industry, 1956, № 14, 251—252 (англ.)

Проведено кинетич. исследование обменной р-ции (S_N2) между C_6H_5SNa (I) и циклогексил-*n*-толуолсульфонатом (II), *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексил-*n*-толуолсульфонатами (*цис*-, *транс*-III). Так как объемистая *трет*-C_4H_9-группа легко сохраняет *Э*-положение, в *цис*-III *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$-группа занимает *П*-положение, а в *транс*-III *Э*-положение. Исследуемая р-ция осложнена р-цией элиминирования. Найдены значения констант скоростей (в *л·моль*$^{-1}$) р-ции замещения (k_S) и элиминирования k_E. Из приведенных данных видно, что группа *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$ в *П*-положении реагирует, примерно, в 19 раз быстрее, чем в *Э*-положении. Постоянство $k_S + k_E$ показывает, что р-ция строго 2-го порядка. При взаимодействии *цис*-III с I выделены 4-*трет*-бутилциклогексен, выход 32%, т. кип. 55—57°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4589, и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилфенилсульфид (*транс*-IV), выход 42%, т. кип. 188—189°/14 *мм* [примесь $(C_6H_5)_2S_2$]. *Транс*-IV окислен надуксусной к-той до *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилфенилсульфона (*транс*-V), т. пл. 90—91°. Из I и II получены циклогексен и циклогексилфенилсульфид, т. кип. 150—152°/12 *мм* (идентифицирован по ИК-спектру.) Из *транс*-III и I (при 80°) получен *цис*-IV, т. кип. 188—189°/14 *мм* (ИК-спектр отличен от спектра *транс*-IV). *Цис*-IV окислен в *цис*-V, т. пл. 115—116°. Отмечена необычно высокая скорость р-ции элиминирования при действии I на II и *цис*-III (в 10 раз быстрее, чем с NaOH). Высчитана константа равновесия K между конформационными изомерами: $K=(k_a-k)/(k-k_e)$, где k — константа скорости для II, k_a — для *цис*-III, k_e — для *транс*-III. При использовании в этом ур-нии данных для k_E вычислено $K = 3{,}36$ (преобладание *Э*-изомера), при использовании k_S вычислено $K = 3{,}20$. Н. Волькенау

15203. Ускорение реакции путем регулирования вращательной конформации. О к а м о т о, Б а н н е т т (Steric acceleration through regulation of rotational conformation. O k a m o t o T., B u n n e t t J. F.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 487—488 (англ.)

Исследована перегруппировка 2-окси-5-метил- (I), 2-окси-4,5-диметил- (II), 2-окси-4-хлор-5-метил- (III), 2-окси-4-бром-5-метил- (IV), 2-окси-5,6-диметил- (V), 2-окси-6-хлор-5-метил- (VI) и 2-окси-6-бром-5-метил-2'-

нитродифенилсульфонов (**VII**) под действием щелочи в соответствующие замещ. 2-(2′-нитрофенокси)-фенилсульфиновые к-ты (перегруппировка Смайлса). Вышеприведенные сульфоны синтезированы следующим образом. Конденсацией *о*-$NO_2C_6H_4SCl$ (**VIII**) с 3,4-$(CH_3)_2$-C_6H_3OH получена смесь 2-окси-4,5-диметил- (**IX**) (т. пл. 163—165°) и 2-окси-5,6-диметил-2′-нитродифенилсульфидов (**X**) (175—177°). Из **VIII** и 3-хлор-*n*-крезола синтезирована смесь 2-окси-4-хлор-5-метил- (**XI**) (191—193°) и 2-окси-6-хлор-5-метил-2′-нитродифенилсульфидов (**XII**) (175—177°). Из **VIII** и 3-бром-*n*-крезола получена смесь 2-окси-4-бром-5-метил- (**XIII**) (198—200°) и 2-окси-6-бром-5-метил-2′-нитродифенилсульфидов (**XIV**) (173—176°). Смеси были разделены хроматографированием. Во всех случаях продукт с замещ. 6-положением образовывался в меньшем кол-ве. Строение продуктов **X**, **XII** и **XIV** доказано хлорированием в положение 3, окислением полученных 3-хлорсульфидов до 3-хлорсульфонов, перегруппировкой последних по Смайлсу и отщеплением HO_2S-группы с образованием замещ. дифениловых эфиров, идентичных эфирам, полученным конденсацией 3-метил-, 3-хлор- и 3-бром-6-хлор-*n*-крезолов с *о*-$ClC_6H_4NO_2$. **IX — XIV** окислены до **II** (178—181°), **V** (140—142°), **III** (128—130°), **VI** (169 — 171°), **IV** (152—154°) и **VII** (154—156°) соответственно. Найдено, что перегруппировка сульфонов в 50%-ном водн. диоксане (добавление 25%-ного избытка NaOH) представляет собой р-цию первого порядка. Скорость р-ции определялась с помощью потенциометрич. титрования (результаты с **III**, **IV**, **VI** и **VII** приблизительны). Найдено, что все сульфоны с незамещ. 6-положением перегруппировываются очень медленно при 46° (коэфф. скоростей в $мин^{-1}$: **I** $1{,}9\cdot10^{-2}$; **II** $1{,}6\cdot10^{-2}$; **III** $\sim1{,}2\cdot10^{-3}$; **IV** $\sim1{,}2\cdot10^{-3}$; при 0° для **I — IV** $3{,}6\cdot10^{-5}$, определено из данных при 46 и 25°). Кетоны с замещ. 6-положением перегруппировываются очень быстро и при 0° (**V** $>3{,}0$; **VI** $\sim0{,}8$; **VII** $>3{,}0$). Так как р-цию одинаково ускоряют и отталкивающие и подающие электроны заместители, сделан вывод, что влияние является не электронным, а пространственным (вопреки McClement C. S., Smiles S., J. Chem. Soc., 1937, 1016). Ускорение р-ции при перемещении CH_3-группы из 4- в 6-положение достигает 100 000-кратного. Авторы объясняют благоприятное влияние 6-заместителя тем, что он в силу пространственного взаимодействия с C-атомами соседнего ароматич. кольца принуждает молекулу перейти во вращательную конформацию, выгодную для перегруппировки (1′-положение против ионизованного в щел. среде гидроксила). В отсутствие 6-заместителя энергетически выгоднее конформация, в которой молекула не подвержена перегруппировке (1′-положение против незамещ. 6-положения), так как при этом не возникают пространственные затруднения между $^{-}$O-группой и C-атомом в 1′-положении.

Н. Волькенау

15204. Асимметрическое восстановление. III. Действие (+)-2-метилбутилмагнийхлорида на замещенные бензофеноны. Мошер, Паркер (Asymmetric reductions. III. The action of (+)-2-methylbutylmagnesium chloride on substituted benzophenones. Mosher Harry S., Parker Elizabeth D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4081—4082 (англ.)

Действуя (+)-2-метилбутилмагнийхлоридом (**I**) на *n*-хлорбензофенон (**II**), *n*-метоксибензофенон (**III**) и *о*-хлорбензофенон (**IV**) авторы с выходом 98,5—100% получали соответствующие бензгидролы $C_6H_5CH(OH)$-C_6H_4X, где (**V**) $X = n$-Cl, (**VI**) $X = n$-OCH_3, (**VII**) $X = o$-OCH_3. Последний из них оказался оптически активным, $[\alpha]^{25}D + 0{,}48\pm0{,}06°$. Считая, что р-ция идет через 6-членный промежуточный комплекс (ср. предыдущие сообщения J. Amer. chem. Soc., 1950, **72**, 3994, 4991), авторы объясняют появление оптич. активности тем, что два промежуточных состояния (*А* и *Б*), ведущие к образованию двух антиподов, в случае орто-заместителя оказываются неравноценными из-за различий в пространственном взаимодействии групп. **I** получен с выходом 85% из 0,17 моля(+)-2-метилбутилхлорида, $[\alpha]^{26}D$, + 1,42°, и 0,23 моля Mg в 200 *мл* эфира в атмосфере N_2; его взаимодействие с кетонами проводилось при кипячении 75 мин. **VII** очищался от имеющих (+)-вращение примесей перекристаллизацией кислого фталата.

В. Потапов

15205. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XVII. О природе ацетиленовой связи. Больман, Зинн, Политт, Инхоффен (Polyacetylenverbindungen. XVII. Mitteilung: Zur Natur der Acetylenbindung. Bohlmann Ferdinand, Sinn Hansjörg, Politt Joachim, Inhoffen Eberhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1281—1287 (нем.)

Измерены скорости присоединения (ПР) CH_3OH, Br_2, HBr и H_2 (каталитич. гидрирование) к полиинам общей ф-лы $CH_3(C\equiv C)nCH_3$. Установлено, что при увеличении *n* от 1 до 4 скорость нуклеофильного ПР CH_3OH (в 3%-ном р-ре $NaOCH_3$) возрастает, скорость электрофильного ПР (HBr; H_2O в присутствии $HgSO_4$ и H^+) падает. Скорость ПР Br_2 в темноте в присутствии дифениламина в качестве ингибитора радикальной р-ции возрастает с увеличением *n*, на этом основании р-ция с Br_2 рассматривается как нуклеофильное ПР, включающее атаку тройной связи молекулой Br_2 с образованием бромвиниланиона и бромкатиона, рекомбинирующих во второй стадии. Скорость радикального ПР (Br_2 на свету), а также каталитич. гидрирование незначительно падает с увеличением числа $C\equiv C$-групп. Предполагается, что рост скорости нуклеофильного присоединения с удлинением полииновой цепи обязан стабилизации положительного заряда на конечном C-атоме за счет мезомерного эффекта. При ПР HBr к диметилтриацетилену (**I**), согласно данным УФ-спектра, образуется 3-бромоктадиин-3,4-ен-2, а при ПР CH_3OH к диметилтетраацетилену (**II**) образуется 2-метоксидекатриин-4,6,8-ен-2 (**III**). ПР CH_3OH к **III** идет с образованием 2,9-диметоксидекадиин-4,6-диена-2,8 (**IV**) и протекает значительно медленнее, чем ПР CH_3OH к **I**, что объясняется дезактивирующим влиянием электронодонорной группы $>C=C<$ в **III**. Приведены результаты расчетов энергии связи $-C\equiv C-$, согласно которым в $-C\equiv C-$ энергия связи π-электронов на 15% выше, чем в $>C=C<$ за счет сокращения расстояния между ядрами и в связи с этим большего перекрывания π-орбит, которое возрастает быстрее перекрывания σ-орбит. Этот довод, а также тот факт, что возбуждение первого перехода π-электрона в ацетилене требует большей энергии, чем в этилене (Walsh A., Quart Rev., 1948, **2**, 73), приводятся для объяснения пониженной по сравнению с олефиновыми соединениями (ОС) способности ацетиленовых соединений (АС) к р-циям с электрофильными реагентами. Отмечено также, что в случае АС благодаря расположению π-электронов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях образование π-комплекса затруднено по сравнению с ОС, где образуется симмет-

ричный π-комплекс при приближении катиона перпендикулярно к плоскости π-электронов. Этим объясняется нуклеофильный характер ПР Br_2 к АС, протекающего в случае ОС по электрофильному механизму. Склонность АС к присоединению нуклеофильных агентов объясняется возникновением асимметрии в экранировании положительного поля ядер, за счет асимметричного искажения электронных оболочек С-атомов при приближении нуклеофильного агента. Кипячением **II** в 3%-ном р-ре $NaOCH_3$ в CH_3OH (5 час.) получен **IV**, т. пл. 67° (из петр. эф.); приведены ИК- и УФ-спектры. Сообщение XVI см. РЖХим, 1957, 15533.

И. Моисеев.

15206. **Механизм реакций замещения у насыщенного углеродного атома.** **Р е у т о в О. А.**, Успехи химии, 1956, **25**, № 8, 933—968

Обзор. Библ. 72 назв. М. В.

15207. **Бензол-метанол как растворитель при ароматическом нуклеофильном замещении.** **Э п п о л е т т, Л а н ц к е, М и л л е р** (Benzene-methanol as a solvent in aromatic nucleophilic substitution. H e p p o l e t t e R. L., L a n t z k e I. R., M i l l e r J.), Austr. J. Chem., 1956, **9**, № 2, 299—303 (англ.)

Определены бимолекулярные константы k скорости метанолиза трех замещ. хлорнитробензолов 4-Cl-3-$NO_2C_6H_3R$, где R = NO_2 (I), SO_2CH_3 (II) и COC_6H_5 (III) в смеси CH_3OH-C_6H_6 при различных т-рах. Получены следующие данные (указано в-во, об. % C_6H_6, 10^5 k при 0 и 50°, энергия активации E в *ккал* и lg B): I, 20, 192, 1 95·10^4, 16,2, 10,3; I, 50, 200, 3,0·10^4, 17,5, 11,3; I, 70, 180, 2,4·10^4, 17,1, 11,0; II, 0, 15,7, 3,22·10^3, 18,6, 11,1; II, 50, 19,3, 3,45·10^3, 18,2, 10,8; III, 50, 4,74, 581, 16,8, 9,1. Из этих данных следует, что влияние добавления C_6H_6 на скорость реакции незначительно. Результаты несколько противоречат теории действия р-рителя Хьюза—Ингольда (Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1935, 244). В исследованном интервале состава р-рителя для I наблюдается минимум скорости при 20 об% C_6H_6. Одновременное уменьшение E и lg B означает, что переходное состояние, которому приписывается структура **I**, значительно более сольватировано при 20—80% C_6H_6, чем в чистом CH_3OH или в смесях CH_3OH-C_6H_6 другого состава.

Г. Балуева

15208. **Реакции нуклеофильного замещения в ароматических системах. Часть V. Кинетика реакции некоторых хлоразанафталинов и аналогичных соединений с ионами этоксида и с пиперидином.** **Ч а п м а н, Р а с с е л л - Х и л л** (Nucleophilic displacement reactions in aromatic systems. Part V. Kinetics of the reactions of some chloroazanaphthalenes and related compounds with ethoxide ions and with piperidine. C h a p m a n N. B., R u s s e l l - H i l l D. Q.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1563—1572 (англ.)

Изучена кинетика р-ций ряда моно- и дихлоразанафталинов и некоторых моноциклич. аналогов с аминами и C_2H_5ONa в 99,8%-ном спирте при различных т-рах. Следующие данные характеризуют р-цию с $C_2H_5O^-$ (перечислены в-во, k в *л·моль*$^{-1}$·*сек*$^{-1}$ при 20°, E и $\Delta H_{акт}$ в *кал моль*$^{-1}$, $-\Delta S_{акт}$ в *кал моль*$^{-1}$ *град*$^{-1}$): 4-хлорхинолин (I), 6,5·10^{-7}, 20 400, 19 700, 19,6; 1-хлоризохинолин (II), 6,9·10^{-7}, 22 500, 21 800, 12,3; 1-хлорфталазин (III), 1,86·10^{-3}, 16 500, 15 900, 16.9; 4-хлорциннолин, 4,77·10^{-3}, 15 800, 15 200, 17,3; 2-хлорнафталин, 9,1·10^{-17}, ~39 000, ~38 000, 2,0; 3-хлоризохинолин (IV), 1,2·10^{-11}, 32 400, 31 600, 0,7; 2-хлорхинолин (V), 2,3·10^{-7}, 23 100, 22 400, 10,7; 2-хлорхиназолин (VI) 6,98·10^{-3}, 16 800, 16 200, 15,9; 2-хлорхиноксалин (VII), 8,28·10^{-3}, 15 400, 14 800, 18,2; 2-хлорпиридин (VIII), 2,2·10^{-9}, 26 800, 26 200, 9,2; 4-хлорпиридин, 8,7·10^{-8}, 20 900, 20 200, 22,3; 2-хлорпиримидин (IX), 1,63·10^{-3}, 16 900, 16 300, 15,7; 5-хлоракридин, 6,2·10^{-5}, 17 600, 17 000, 20,0; *o*-хлорнитробензол 1,8·10^{-7}, 23 700, 23 000, 10,8. Данные для р-ции с пиперидином (X): **II**, 2,5·10^{-7}, 14 500, 13 800, 41,9; **III**, 2,0·10^{-5}, 11 800, 11 100, 42,0; 4-хлорхиназолин (XI), 3,1 7000, 6600, 37,5; **V**, 1,5·10^{-7}, 15 600, 14 900, 38,9; **VII**, 6,36·10^{-5}, 11 300, 10 800, 40,9; **VI**, 4,79·10^{-4}. 11 100, 10 500, 37,8; **VIII**, 4,8·10^{-10}, 19 900, 19 100, 35,8; **IX**, 3,34·10^{-4}, 12 400, 11 800, 34,3; 4-хлорпиримидин, 1,5·10^{-3}, ~10 500, ~9900, ~35,7. Полученные результаты подтверждают правильность упрощенной квантово-механич. теории ароматич. нуклеофильного замещения (Longuet-Higgins, J. Chem. Phys., 1950, **18**, 265), указывая, однако, что эта теория приводит лишь к качественно правильным выводам и только в применении к ограниченному кругу соединений носит полуколич. характер. Повышение k по мере протекания р-ции в случае взаимодействия **I** с **X**, **XI** с пиридином и **V** с морфолином авторы считают дальнейшим доказательством существования кислого катализа при нуклеофильном замещении в гетероциклах, обладающих основными свойствами. Не найдено эксперим. доказательств наличия р-ции «кине-замещения» (Bunnett, Zahler, Chem. Rev., 1951, **49**, 382), а также механизма отщепления — присоединения (РЖХим, 1954, 44572). Вопреки общему правилу повышения активности галоида при слиянии бензольного кольца с кольцом пиридина или пиримидина, переход **VIII** в **IV** ведет к уменьшению реакционной способности, что объясняется, по-видимому, фиксацией связи в положении 2 : 3 и вызванной этим плохой передачей активирующего влияния гетероатома азота. Часть IV см. РЖХим, 1956, 3740.

Г. Балуева

15209. **Гидролиз эфиров ароматических сульфокислот. II. Влияние заместителей в бензольном ядре на скорость гидролиза этилсульфонатов и ароматических сульфохлоридов. III. Гидролиз фениловых эфиров замещенных бензолсульфокислот.** **В и з г е р т Р. В., С а в ч у к Е. К.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2261—2267, 2268—2273

II. Исследовано влияние электрофильных и нуклеофильных заместителей на скорость гидролиза ароматич. сульфохлоридов и щел. гидролиза этиловых эфиров замещ. бензосульфокислот в 70%-ном (по объему) водн. диоксане. Для $RC_6H_4SO_2Cl$ (I) получены следующие данные (указаны R, 10^5k при 30° в сек$^{-1}$, E в *кал·моль*$^{-1}$, lg Pz в сек$^{-1}$): 4-CH_3O, 5,0, 14 550, 6,20; 4-CH_3, 5,9, 13 810, 5,74; 4-CH_3CONH, 7,7, 13 030, 5,29; H, 8,67, 13 430, 5,63: 2,5-$(Cl)_2$, 9,1, 12 870, 5,25; 4-Br, 13,8, 12 310, 5,02; 4-Cl, 14,0, 12 310, 5,03; 2-NO_2, 12,4, 13 580, 5,87; 3-NO_2, 41,3, 11 000, 4,55; 4-NO_2, 123,3, 10 350, 4,56; 3,5-$(NO_2)_2$, —, 9110, 3,93. Для щел. гидролиза RC_6H_4-$SO_2OC_2H_5$ (II) найдено (указаны R, 10^3 *к*- в *моль*$^{-1}$, *сек*$^{-1}$ при 50°, E в *кал моль*$^{-1}$, lg Pz в *л моль*$^{-1}$, *сек*$^{-1}$): 4-CH_3O, 0,248, 20 880, 10,49; 4-CH_3, 0,291, 20 150, 10,10; H, 0,569, 19 070, 9,65; 4-Cl, 1,445, 18 800, 9,88; 4-Br, 1,440, 18 270, 9,52; 4-NO_2, 6,52, 17 710, 9,80; 3-NO_2, 3,45, 18 270, 10,10; 2-NO_2, 14,08, 18 580, 10,72; 2,5-$(Cl)_2$, 5,925, 18 240, 10,12. По влиянию на скорость р-ции заместители можно расположить в следующий ряд: 4-NO_2 > > 4-Cl > 4-Br > H > 4-CH_3CONH > 4-CH_3 > 4-CH_3O. Степень влияния нитрогруппы зависит от ее положения в бензольном ядре; для **I** скорость гидролиза уменьшается в порядке: *n*-NO_2 > *м*-NO_2 > *o*-NO_2 > H, а для **II** в порядке: *o*-NO_2 > *n*-NO_2 > *м*-NO_2 > H. Резкое различие во влиянии *o*-NO_2-группы на р-цию **I** и **II** авторы объясняют различным механизмом гидролиза. Симметричное положение двух нитрогрупп значительно ускоряет гидролиз **I** и **II**, в то время как введение двух атомов Cl ускоряет р-цию лишь в случае **II**. При гид-

ролизе **I** с заместителями в пара- и мета-положении соблюдается ур-ние Хамметта. Полученные данные подтверждают, что гидролиз **I** и **II** осуществляется в результате атаки OH^- по различным активным центрам (в первом случае по сере группы SO_2Cl, а во втором по углероду спиртового радикала).

III. Данные по влиянию электрофильных и нуклеофильных заместителей на скорость гидролиза этилсульфонатов сопоставлены с результатами исследования скорости гидролиза фениловых эфиров бензолсульфокислот щелочью в 70%-ном водн. диоксане. Для $RC_6H_4SO_2OC_6H_5$ получены следующие значения параметров ур-ния Аррениуса (указаны R, 10^3 *k* при 50° в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, *E* в *кал·моль*$^{-1}$, lg *Pz* в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$): 4-CH_3O, 0,076, 19 260, 8,92; 4-CH_3, 0,145, 18 650, 8,78; H, 0,374, 17 860, 8,66; 4-Cl, 1,120, 17 190, 8,72; 4-Br, 1,128, 17 060, 8,60; 4-NO_2, 26,3, 13 160, 7,40; 3-NO_2, 11,44, 15 200, 8,35; 2-NO_2, 7,34, 16 340, 8,92; 2,5-Cl_2, 2,97, 17 030, 9,00. Влияние природы заместителей в бензольном ядре сульфокислоты на скорость гидролиза арил- и этилсульфонатов однотипно по направлению. Электрофильные заместители увеличивают, а электронодонорные уменьшают скорость гидролиза, однако относительная величина влияния каждого из заместителей на скорости обеих р-ций различна, заместители в кислотной составляющей оказывают большее влияние на скорость гидролиза арилсульфонатов, чем этилсульфонатов. Последовательность влияния нитрогрупп для арилсульфонатов: *п*-NO_2 > *м*-NO_2 > *о*-NO_2 > H, т. е. заместители в орто-положении (по сравнению с мета- и пара-) облегчают гидролиз этилсульфонатов и затрудняют гидролиз арилсульфонатов. Найдена линейная зависимость между lg *k* и pK_a соответствующих бензойных к-т. Механизм гидролиза арилсульфонатов, по-видимому, включает атаку OH^- на атом серы и последующий разрыв связи сера — кислород фенильного радикала. Отмечено также, что эфиры фенола в отличие от этилсульфонатов не гидролизуются водой. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 37143. Г. Балуева

15210. Ненасыщенные амины. V. Атака третичных иминиевых соединений нуклеофильными реагентами. Леонард, Хей (Unsaturated amines. V. The attack of ternary iminium compounds by nucleophilic reagents. Leonard Nelson J., Hay Allan S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1984—1987 (англ.)

На основании предыдущих работ (РЖХим, 1956, 58074) авторы пришли к заключению, что $\Delta^{1(10)}$-дегидрохинолизидин (I) образует соли (II), которым приписываются структуры (**IIа**) и (**IIб**). Для **II** (X = ClO_4) были проведены р-ции RMgJ (**III**) с (R = C_2H_5, *н*-C_3H_7, $C_6H_5CH_2$) и получены соответствующие 10-замещ. хинолизидины (**IV**). Анион α-пиколиллития атакует **II** (X = ClO_4) тоже по месту C = N^+-группы, давая **IV** (R = α-пиколил). **III** [R = $(CH_3)_2C$] и C_6H_5MgBr не реагируют с **II** вследствие пространственных затруднений. Действием KCN на **II** получен **IV** (R = CN), который с **III** (R = CH_3) количественно переводится в **IV** (R = CH_3). **IV** (R = CN) превращается в **II** (R = H) при помощи $LiAlH_4$ или в **II** (X = J_3) избытком J_2 в эфире. K-соли *п*-тиокрезола (**V**) и α-нафтилметилмеркаптана (**VI**) с **II** (X = ClO_4) образуют **IV** (R = *п*-$CH_3C_6H_4S$ и α-$C_{10}H_7CH_2S$). Действие **V** и **VI** непосредственно на **I** приводит к образованию нестойких аддуктов, находящихся, как показало изучение ИК-спектров, в состоянии равновесия с исходными продуктами р-ции. Кислородсодержащие аналоги, полученные из алкокси- и феноксисоединений калия, значительно менее стойки, чем сернистые соединения, и в чистом виде получены не были. Подобно **II**, (X = ClO_4) ведут себя соли $\Delta^{4(9)}$-гексагидропирроколина (**VII**) (Y = ClO_4). Так, с **III** (R = CH_3) он дает (**VIII**, R = CH_3). С KCN образуется **VIII** (R = CN), легко переводимый в **VIII** (R = CH_3) при помощи **III** (R = CH_3) или в **VII** (Y = J_3) избытком J_2 в эфире. Кипячением 0,026 моля **III** (R = C_2H_5) с 0,013 моля **II** (X = ClO_4) (1 час) получен **IV** (R = C_2H_5), выход 71%, т. кип. 115°/25 *мм*; пикрат, т. пл. 220—221° (из сп.). Аналогично синтезирован **IV** (R = *н*-C_3H_7), выход 69%, т. кип. 132°/25 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,4908; пикрат, т. пл. 185—186° (из сп.); йодгидрат, т. пл. 188—189°. Этим же методом получен **IV** (R = $C_6H_5CH_2$), выход 68%, т. кип. 117—119°/0,3 *мм*, т. пл. 60—62°; пикрат, т. пл. 203—204°. Кипячением 0,04 моля α-пиколиллития с 0,015 моля **II** (X = ClO_4) (2 часа) получен **IV** (R = α-пиколил), выход 65%, т. кип. 137°/0,3 *мм*, т. пл. 50°; дипикрат, т. пл. 152,5—153,5°. Экстрагированием смеси 3,3 *г* KCN, 50 *мл* воды и 4 *г* **II** (X = ClO_4) эфиром выделен **IV** (R = CN), выход 88%, т. кип. 118—119°/16 *мм*, $n^{21}D$ 1,4893; ИК-спектр (без разбавления) 2210 *см*$^{-1}$, пикрат, т. пл. 128—129°. Кипячением 0,017 моля **IV** (R = CN) с 0,051 моля **III** (R = CH_3) (2 часа) получен **IV** (R = CH_3), идентифицированный в виде пикрата, выход 90%, т. пл. 261,5—262° (разл.). Действием на **IV** (R = CN) избытком J_2 в эфире синтезирован **II** (X = J_3), выход 86%, т. пл. 155—156°, ИК-спектр, 1686 *см*$^{-1}$. Восстановление **IV** (R = CN) (0,67 *г*) $LiAlH_4$ (1 *г*) дает **IV** (R=H), идентифицированный в виде пикрата, выход 97%, т. пл. 198—199°. Из 0,018 моля **V** и 0,018 моля **II** (X = ClO_4) в CH_3OH (85 *мл*) получен **IV** (R = *п*-$CH_3C_6H_4S$), т. пл. 61—63° (из эф.), быстро темнеющий на воздухе. Аналогичным путем из **VI** синтезирован **IV** (R = α-$C_{10}H_7CH_2S$), т. пл. 98—99°; ИК-спектр ($CHCl_3$) 1655 *см*$^{-1}$. Из 0,03 моля **VII** (Y = ClO_4) и 0,03 моля KCN в воде получен **VIII** (R = CN), выход 96%, т. кип. 98°/14 *мм*, $n^{28,5}D$ 1,4790. **VIII** (R = CN) с **III** (R = CH_3) дает **VIII** (R = CH_3), т. кип. 68°/18 *мм*, $n^{28}D$ 1,4753; пикрат, т. пл. 274° (разл., из сп.); йодгидрат, т. пл. 256,5—257,5° (разл., из сп.-эф.). Действием избытка J_2 в эфире на **VIII** (R = CN) получен **VII** (Y = J_3), выход 63%, т. пл. 90—91°. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 15503. В. Райгородская

15211. Исследование подвижности третичной бутильной группы в производных *трет*-бутилбензола методом изотопного обмена. Назарова Л. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, 1640—1646

С помощью C^{14} исследован обмен между *трет*-бутилхлоридом (I) и замещ. *трет*-бутилбензолами RC_6H_4C-$(CH_3)_3$, где R = H (**II**), *о*-NO_2 (**III**), *п*-NO_2 (**IV**), *м*-NO_2 (**V**), *о*-Cl (**VI**), *п*-Cl (**VII**), *м*-Cl (**VIII**), *о*-OH (**IX**), *п*-OH (**X**), *м*-OH (**XI**). C^{14} вводили в третичный атом углерода **I** или **II**. Обмен между **I** и **II** при 120° происходит только в присутствии $FeCl_3$, (за 20 час. 28,7% обмена), между **I** и **IV** в тех же условиях обмена нет. **III**, **V**, **VI**, **VII** и **VIII** не обмениваются с **I** при 120° за 20 час. в отсутствие $FeCl_3$. В **IX**, **X** и **XI** за 30 час. при 120° найден обмен 21,0, 15,4 и 84,7%. Во всех случаях одновременно с обменом идут р-ции замещения; основным продуктом р-ции в условиях обмена между **I** и **XI** является 2,5-ди-*трет*-бутилбензол. Характер влияния заместителей на подвижность *трет*-бутильной группы замещ. *трет*-бутилбензолов приводит автора к выводу о ионном механизме обмена. **I**, меченный C^{14}, синтезирован по схеме: $CH_3C^{14}OOH \rightarrow (CH_3C^{14}OO)_2Ca \rightarrow CH_3C^{14}OCH_3$, $CH_3C^{14}OCH_3 + CH_3MgJ \rightarrow (CH_3)_3C^{14}OH \rightarrow (CH_3)_3C^{14}Cl$. Описан прибор для полумикросинтеза **I**-C^{14}. **II**, меченный C^{14} в бутиль-

ной группе, синтезирован из C_6H_6 и I-C^{14} в присутствии амальгамированного Al. А. Рекашева

15212. Механизм пинаколиновой перегруппировки. Бантон, Хадуик, Ллуэллин, Покер (The mechanism of the pinacolpinacolone rearrangement. Bunton C. A., Hadwick T., Llewellyn D. R., Pocker Y.), Chemistry and Industry, 1956, № 24, 547 (англ.)

Скорость перегруппировки пинакона (I) в пинаколин (II) в водн. H_2SO_4 пропорциональна функции кислотности Хамметта H_0, а не конц-ии к-ты $[H_3^+O]$; константа скорости р-ции $k = 10^{13.8}\,e^{-25.300/RT}$ мин.$^{-1}$. Это указывает, что молекула воды не принимает участия в стадии, определяющей скорость р-ции. При проведении пинаколиновой перегруппировки в водн. H_2SO_4 выделенный обратно I обменял свои O-атомы с кислородом воды. Относительные кол-ва обменявшегося и перегруппировавшегося I не зависят от кислотности среды. Авторы считают, что пинаколиновая перегруппировка проходит через промежуточное образование (на стадии определяющей скорость р-ции) иона карбония (III), способного либо необратимо переходить в II, либо гидратироваться, вновь превращаясь в пинакон: $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2 + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2C(O^+H_2)C(OH)(CH_3)_2 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows (CH_3)_2C^+C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow H^+ + (CH_3)_3CCOCH_3$. Около 60% III превращается в I. Стадия превращения III в II необратима, так как добавка II не изменяет степени кислородного обмена. З. Парнес

15213. Механизм пара-перегруппировки Кляйзена. Доказательство в пользу перегруппировки «диенон-фениловый эфир». Кертин, Джонсон (Mechanism of the *para* Claisen rearrangement. Evidence for a diene—nephenyl ether rearrangement. Curtin David Y., Johnson Harry W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2611—2615 (англ.)

Показано, что при пара-перегруппировке Кляйзена аллилового эфира 2,6-диметаллилфенола (I) и металлилового эфира 2-аллил-6-металлилфенола (II) в обоих случаях образуется смесь 4-аллил-2,6-диметаллилфенола (III) (от 56 до 34% при перегруппировке I и II соответственно) и 2-аллил-4,6-диметаллилфенола (IV) (от 44 до 66% при перегруппировке I и II соответственно). При этом наблюдается превращение I и II друг в друга, что является, по-видимому, первым установленным фактом перемещения аллильной группы от C к O при перегруппировке Кляйзена [при проведении перегруппировки I только на 50% эфирная часть содержит 49% II при осуществлении р-ции без р-рителя и 16% II при проведении р-ции в р-ре диэтиланилина (V)]. Возникновение II при перегруппировке I не исключает возможности образования IV не только через диеноны (VI) и (VII), но и непосредственно из II через π-комплекс типа (VIII) по механизму Дюара. Для выбора между этими двумя механизмами изучен состав эфирной и фенольной частей при проведении перегруппировки I только на 25%; при этом установлено, что хотя эфирная часть не содержит заметных кол-в II, фенольная

A = —CH₂CH=CH₂; M = —CH₂C(CH₃)=CH₂

часть тем не менее состоит из 56% III и 44% IV. Так как скорость перегруппировки II, как показано авторами, даже несколько меньше скорости перегруппировки I, то полученные результаты исключают возможность протекания р-ции в сколько-нибудь заметной степени по механизму Дюара и свидетельствуют в пользу «диенонового» механизма (см. схему). Отношение скоростей превращения VI в III и IV, вычисленное по кол-ву образующихся при перегруппировке I фенолов, составляет 1,5. При перегруппировке II из двух образующихся с примерно равными скоростями диенонов VI и VII первый превращается в III и IV (в соотношении 1,5), а второй — только в IV, вследствие чего IV является преобладающим продуктом перегруппировки II. Перегруппировка осуществлялась нагреванием I и II в атмосфере N_2 при 220—245° без р-рителя или в р-ре V (50% от веса эф.). Так как разделение III и IV фракционированием не удается, реакционная смесь гидрировалась над Pt (из PtO_2) с целью превращения III и IV в 2,6-диизобутил-4-пропилфенол (IX) и соответственно в 2,4-диизобутил-6-пропилфенол (X), содержание которых в смеси устанавливалось по ИК-спектру. I получен аллилированием Na-соли 2,6-диметаллилфенола хлористым аллилом (выход I 69%, т. кип. 105—107°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5199), а II синтезирован по схеме: 2-металлилфенол (XI) → аллиловый эфир XI (выход 75%, т. кип. 64—65°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5220) → 2-аллил-6-металлилфенол (выход 71%, т. кип. 69—71°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5335; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 112—113° (из сп.) → II (выход 63%, т. кип. 74—75°/0,09 *мм*, $n^{20}D$ 1,5198). Заведомый образец IX получен по схеме: 2,6-диметаллилфенол → 2,6-диизобутилфенол (XII) (т. кип. 66—67°/0,08 *мм*, $n^{20}D$ 1,5016) → аллиловый эфир XII (выход 55%, т. кип. 68—69°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4915) → → 4-аллил-2,6-диизобутилфенол (выход 61%, т. кип. 84—86°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,5077) → IX, выход 90%, т. кип. 88—89°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4980; ДНБ, т. пл. 102—103° (из сп.). Заведомый образец X получен аналогично по схеме: 2-аллил-6-металлилфенол $\xrightarrow[Pt]{H_2}$ 2-изобутил-6-пропилфенол (XIII) (выход 81,7%, т. кип. 56—57°/0,03 *мм*, $n^{20}D$ 1,5098) → металлиловый эфир XIII (выход 65%, т. кип. 62—65°/0,02 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4946) → → 2-изобутил-6-пропил-4-металлилфенол (выход 62,5%, т. кип. 86—88°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,5085) → X, выход 91%, т. кип. 84—85°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,4968; ДНБ, т. пл. 110,5—111,5° (из сп.) Приведены ИК-спектры I, II, IX и X. Л. Хейфиц

15214. 2,6-Гомосопряженное присоединение к бициклогептадиену. Уинстейн, Шатавский (2: 6-homoconjugative addition to bicycloheptadiene. Winstein S., Shatavsky M.), Chemistry and Industry, 1956, № 2, 56—57 (англ.)

Суммированы результаты исследования электрофильных р-ций бициклогептадиена (I). При этом путем 2,6-гомосопряженного присоединения образуются насыщ. производные нортрициклена и ненасыщ. производные норборнилена. Присоединение Br_2 к I приводит к *цис-* и *транс-*3,5-дибромнортрицикленам (~80%) и *экзо*-5-*анти*-7-дибромнорборнилену (~20%). Присоединение CH_3COOH (катализатор толуилсульфоновая к-та) дает насыщ. продукт (85%) и ацетат 5-норборнилена (15%), преимущественно в *экзо*-форме. При действии N-бромсукцинимида в р-ре CH_3OH происходит присоединение Br- и OCH_3-групп и образуется насыщ. про-

дукт (91%) и 5-метокси-*анти*-7-бромнорборнилен. При обработке I посредством $Hg(OOCCH_3)_2$ в р-ре CH_3OH присоединяются CH_3COOHg- и OCH_3-группы и полученный продукт полностью насыщен. Процесс присоединения рассматривается как атака электрофильным реагентом $E-Z$ одной из двойных связей с непосредственным участием второй двойной связи, причем возникает гомоаллильный мостиковый ион (II), который может реагировать с нуклеофильным реагентом до или после перегруппировки его в (III) или (IV). Строение получаемых продуктов р-ции зависит от того, с которым из углеродов этих промежуточных ионов ($C_{(3)}$, $C_{(4)}$, $C_{(6)}$) координируется нуклеофильный реагент.

А. Курсанова

15215. **Пиролиз сложных эфиров. V. Механизм 1,4-элиминирования. Бейли, Баркли** (Pyrolysis of esters. V. Mechanism of 1,4-elimination. Bailey William J., Barclay Robert, Jr), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 3, 328—331 (англ.)

С целью выяснения возможности непосредственного 1,4-элиминирования при пиролизе β-ненасыщ. эфиров (РЖХим, 1956, 19143) исследован пиролиз *цис*-1,4-диацетоксибутена-2 (I). Показано, что при пиролизе I при 495° в токе N_2 образуется с выходом 26% 1-ацетоксибутадиен-1,3 (II) и 20% 1,2-диацетоксибутена-3 (III), 24% исходного I при этом остаются непрореагировавшими. При пиролизе III в тех же условиях получено 29% II, 6% I (смесь *цис*-и *транс*-изомеров) и 14% исходного III. На основании установленного факта взаимопревращаемости I и III при пиролизе, а также в связи с тем, что III реагирует более легко, чем I, предполагается, что I при пиролизе претерпевает аллильную перегруппировку и превращается в III, который распадается с образованием II через переходное состояние в виде шестичленного цикла. Авторы считают, что небольшая часть I может претерпевать прямое 1-4-элиминирование с восьмичленным циклом в переходном комплексе. Предполагается, что в случае 1-циклогексенилметилацетата и кротоновых эфиров пиролиз протекает только через предварительную аллильную перегруппировку. Пиролиз I и III изучался в снабженной внешним обогревом вертикальной трубке с набивкой из стеклянных спиралей при пропускании слабого тока N_2, свободного от O_2. Продукты р-ции идентифицировались сравнением свойств с синтезированными II и III. При обработке фракции, содержащей II, малеиновым ангидридом (IV) образуется лишь аддукт II с IV — 3-ацетокси-1, 2, 3,6-тетрагидрофталевый ангидрид; высокоплавящийся 4-ацетокси-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид не найден, что свидетельствует об отсутствии в продуктах р-ции 2-ацетокси-1,3-бутадиена. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 15273.

И. Моисеев

15216. **Получение диенов путем пиролиза циклических соединений. III. Кинетика расщепления циклогексена и ацетата циклогексанола. Краус, Ваврушка, Бажант** (Dieny pyrolysou cyklických sloučenin. III. Kinetika štěpení cyklohexenu a octanu cyklohexylnatého. Kraus Miloš, Vavruška Miroslav, Bažant Vladimír), Chem. listy, 1956, 50, № 4, 553—556 (чеш.)

В проточном приборе исследована кинетика пиролиза циклогексена (I) в бутадиен (II) и этилен (III) при 938—1018°K и кинетика пиролиза ацетата циклогексанола (IV) в I и CH_3COOH (V) при 623—773°K. Обе р-ции гомогенны и первого порядка. Для I $\lg k = 12{,}087-$ $-55100/2{,}3\ RT$ (сек$^{-1}$); для IV $\lg k = 11{,}56-40300/$ $/2{,}3\ RT$ (сек$^{-1}$). Этим подтверждается, что при пиролизе IV в смесь II, III и V при т-рах ~ 1000°K протекают 2 последовательные р-ции, причем скорость определяется 2-й р-цией, т.е. более медленным расщеплением I. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 46830.

К. Hejno

15217. **Свободно-радикальные реакции тетраацетата свинца. Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А., Сорокин Ю. А., Твердова В. М.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1683—1685

$Pb(OCOCH_3)_4$ (I) реагирует в среде C_6H_6 при ~ 20° с металлич. Hg (1 *г* I, 30 *г* Hg и 25 *мл* C_6H_6, встряхивание 20 час.), образуя $Hg_2(OCOCH_3)_2$ (II), выход 97,4%; при кипячении и перемешивании р-ция проходит быстрее (6 час.). Среди продуктов р-ции метилацетат ртути (III) не обнаружен (ср. РЖХим, 1954, 25153). Выделить метилсвинцовые соединения из продуктов распада I в среде C_6H_6 или CH_3COOH под действием перекиси ацетила или УФ-света не удалось, что подтверждает образование ацетокси-радикалов. Кипячение 3 *г* I с 15 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$ в 100 *мл* C_6H_6 до прекращения выделения газа приводит к образованию II, выход 71,6%, и небольшого кол-ва III. Р-ция 15 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$ в лед. CH_3COOH (100 *мл*) с добавкой 0,5 *г* I проходит по цепному механизму с образованием III, выход 82% (считая на исходный I), и II, выход 24,4% (ср. РЖХим, 1955, 48965).

Ю. Сорокин

15218. **Каталитический распад гидроокиси фенилртути в растворителях. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Калинина Р. В.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1685—1687

Изучен термич. распад (150—195°) C_6H_5HgOH (I) в C_2H_5OD, C_6D_6 и C_6H_6. Добавка уксуснокислой меди (II) ускоряет разложение I, что объясняется р-цией: $2\ I + II \rightarrow 2\ C_6H_5HgOCOCH_3 + H_2O + Cu$. При каталитич. процессе между I и C_6D_6 обмена радикалами с р-рителем не наблюдается и образующийся фенол не содержит D (ср. РЖХим, 1956, 54309). Отсутствие обмена в данном случае авторы объясняют тем, что возникающие на поверхности катализатора радикалы $C_6H_5\cdot$ и $HO\cdot$ реагируют друг с другом непосредственно, не переходя в объем растворителя.

Ю. Сорокин

15219. **Реакции перекиси ацетилбензоила со спиртами и уксусной кислотой. Разуваев Г. А., Латяева В. Н.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 1986—1991

Реакции перекиси ацетилбензоила $CH_3C(O)OOCOC_6H_5$ (I) с метиловым (II), этиловым (III), изопропиловым (IV) и *н*-бутиловым спиртами идут с дегидрированием спирта и образованием смеси уксусной (V) и бензойной (VI) к-т или выделением CH_4, CO_2 и VI. Приводятся графики разложения I по объему выделенного газа и кол-ву разложившейся I при т-рах 40, 45, 50, 55, 61° и различных конц-иях I. По скорости р-ции спирты располагаются в ряд: IV > III > II > *трет*-амиловый. Дифенилпикрилгидразил (VII) ингибирует р-цию I с выделением газа, который начинает выделяться после исчезновения окраски VII. Это указывает на радикальный механизм р-ции. При разложении I в V при 90° выделены CH_4, CO_2, метилбензоат, янтарная к-та, C_6H_6, дифенил и гомофталевые к-ты. Состав продуктов р-ции указывает на возможность р-ции инициированного распада $CH_3\cdot + I \rightarrow C_6H_5COOCH_3 +$ $+ CH_3COO\cdot$; $CH_3COO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO_2$. При титровании щелочью спирт. р-ра I образуется перекись бензоила, V и надуксусная к-та.

В. Латяева

15220. **Гомолитическое ароматическое замещение. Часть XII. Реакции с фенилйодозобензоатом. Хей, Стерлинг, Вильямс** (Homolytic aromatic substitution. Part XII. Reactions with phenyl iodosobenzoate. Hey D. H., Stirling C. J. M., Williams Gareth), J. Chem. Soc., 1956, June, 1475—1480 (англ.)

Разложение фенилйодозобензоата $C_6H_5J(OCOC_6H_5)_2$ (I) в нитробензоле при 125° дает смесь изомерных нитродифенилов (57,5% орто-, 14% мета- и 28,5% пара-изомера). Такое соотношение изомеров найдено и при разложении перекиси бензоила в тех же условиях. Побочные продукты (бензойная к-та, $C_6H_5C_6H_4NO_2$, высокофенилированные соединения), по-видимому, образуются за счет р-ции гомолитич. арилирования. Состав продуктов р-ции позволяет сделать вывод, что при гомолитич. разложении I образуются бензоилокси-радикалы, из которых в результате отщепления CO_2 возникают радикалы C_6H_5. Необычно большой выход бензойной к-ты при разложении I (1,43 моля/моль) обусловлен гидролизом I небольшим кол-вом воды, имеющейся в р-рителе. Так же, как тетрацетат свинца, I быстро окисляет бензпинакон по негомолитич. механизму, давая бензофенон с колич. выходом. Часть XI см. РЖХим, 1957, 11596. Г. Балуева

15221. Механизм алкилирования бензола олефинами в присутствии безводного хлористого алюминия. Сергеев П. Г., Хим. пром-сть, 1956, № 3, 144—150; № 4, 208—217

Обзор. Библ. 48 назв. М. В.

15222. Современные проблемы теории органических реакций. X. Реакции высокополимерных соединений. XI. Окисление кислородом (аутоокисление) (1). XII. Окисление (2). Огата (有機反應理論の最近の問題. X. 高重合反應. XI. 酸化. (その1) 酸素による酸化 (自動酸化) XII. 完. 酸化 (その2). 小方芳郎), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem. 1956, **10**, № 5, 35—48; № 6, 50—60; № 7, 35—43 (япон.)

Обзоры. Библ. 104, 80 и 58 назв. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1956, 74791. М. В.

15223. Значение электроположительного галоида в органической химии. Ган (Znaczenie elektropozytywnego chlorowca w chemii organicznej. Hahn Witold E.), Wiadom. chem., 1956, **10**, № 1, 8—26 (польск.)

Обзор путей образования и роли Cl^+ и Br^+ в р-циях органич. соединений. Библ. 128 назв. W. Tuszko

---

15224 К. Органическая химия. Изд. 2-е, переработ. и доп. Иоффе И. С. Л., Госхимиздат, 1956, 439 стр., илл., 9 р. 30 к.

15225 К. Органическая химия. Часть 3. Гетероциклические соединения и избранные главы о некоторых группах органических соединений. Плажек (Chimia organiczna. Cz. 3. Związki heterocykliczne i wybrane działy związków organicznych. Płażek Edwin. Wrocław, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 151, 1 nfb., 8. 25 zł) (польск.)

15226 Д. Дибензальпроизводные (+)-3-метилциклогексанона. Кинетика образования и связь строения с оптической активностью. Гнаук (Die Dibenzalverbindungen des (+)-3-methylcyclohexanons. Die Kinetik ihrer Bildg u. Zusammenhänge zwischen ihrer Konstitution u. ihrer opt. Aktivität. Gnauck Bernhard. Diss., F. f. allg. Ingenieurwiss. T. U., Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1367 (нем.)

См. также: Строение органич. соед. 14355, 14366, 14482, 14486. Реакционная способность 14381. Механизмы и кинетика р-ций 14357, 14741, 14743—14746, 14749—14751, 14760—14763, 14766—14772, 14775—14777, 14779, 14782, 14832—14834, 14838, 14848, 14866, 14923

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

15227. Необычные соединения. II. Карьер (Merkwaardige verbindungen. II. Carrière G.), Chem. en pharmac. techn., 1956 **11**, № 23, 347—350 (голл.)

Краткий обзор редко встречающихся структур неорганич. и органич. (бутатриен и цианистый винилиден) соединений. Библ. 17 назв. Г. Крупина

15228. Некоторые новые реакции йодистого азота с органическими соединениями. Фелман, Уайлен, Вандер-Верф (Some new reactions of nitrogen iodide with organic compounds. Fellman Jacob H., Wilen Samuel H., Vander Werf Calvin A.), J. Organ. Chem., 1956, **24**, № 6, 713—714 (англ.)

При взаимодействии с NJ_3 (I) кетоны образуют соответствующие пиразины. С ацетоуксусным эфиром I образует дийодацетамид, выход 26%, т. пл. 219—220° (разл.), а с тирозином (II) — 3,5-дийодтирозин (III) (выход ~ 100%, т. пл. 206°) при молярных соотношениях II : I = 2 : 1; при соотношении II : I = 1 : 1 получается смесь равных кол-в III и 3-йодтирозина с выходом 38%. 65 *г* J_2 перемешивают по 15 мин. последовательно с двумя порциями конц. водн. NH_3 по 250 *мл*, за 10—15 мин. прибавляют при 0° 27 *г* циклогексанона, перемешивают 8 час. и выдерживают 12 час. при 20°, добавляют 25 *г* $NaHSO_3$ и перегоняют с паром, получают октагидрофеназин, выход 2,8%, т. пл. 106,2—108,0°; так же получают из пентанона-3 2,5-диэтил-3,6-диметилпиразин, выход 8—14%, т. кип. 81°/7,6 *мм*, $n^{23}D$ 1,4752; из пропиофенона — 2,5-диметил-3,6-дифенилпиразин, выход 23%, т. пл. 124°; из ацетона — 2,5-диметилпиразин, т. кип. 58°/21 *мм*. C_6H_6, $C_{10}H_8$, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3COOC_2H_5$ и CH_3CONH_2 не реагируют с I. И. Котляревский

15229. Алюминий в органической химии. Циглер (有機化學におけるアルミニウム Karl Ziegler), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 5, 200—207 (япон.)

Обзор. М. В.

15230. Полифосфорная кислота как реагент в органической химии. VII. Ацилирование. Спайдер, Элстон (Polyphosphoric acid as a reagent in organic chemistry. VII. Acylation. Snyder H. R., Elston C. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 364—366 (англ.)

Изучено взаимодействие карбоновых к-т (КК) с тиофеном (I), фенолом (II), C_6H_6, толуолом (III), *м*-крезолом (IV), *п*-крезолом (V), резорцином (VI), анизолом (VII) в присутствии полифосфорной к-ты (VIII). Р-ция I и II с CH_3COOH при 75° в присутствии VIII приводит с хорошим выходом к 2-ацетилтиофену (IX) и *п*-оксиацетофенону (X) соответственно. При действии *н*-$C_5H_{11}COOH$ на II в аналогичных условиях получают с небольшим выходом *п*-капроилфенол и фенилкапроат, а при действии C_6H_5COOH — *п*-бензоилфенол (XI), *п*-бензоилфенилбензоат (XII) и следы фенилбензоата (XIII). При взаимодействии избытка II с CH_3COOH в присутствии VIII в кол-ве, равном общему весу II и CH_3COOH, с высоким выходом получают фенилацетат (XIV), который перегруппировывают в IX, увеличивая кол-во VIII. В сравнимых условиях XIII более устойчив к VIII, чем XIV, и поэтому XI получается лишь с небольшим выходом. Ароматич. к-ты, содержащие в ядре электрофильные заместители (*п*- и *о*-нитробензойные к-ты), не реагируют с II даже при 160°. V при взаимодействии с C_6H_5COOH дает *п*-крезилбензоат и *о*-бензоил-*п*-крезол. Р-ция IV с *н*-$C_5H_{11}COOH$ приводит

к смеси *о*-капроил-*м*-крезола (XV) и *п*-капроил-*м*-крезола (XVI). Аналогично протекает р-ция IV с C_2H_5COOH. Из VI и CH_3COOH получают резацетофенон с выходом 40%; из VII и коричной к-ты (XVII) — бензаль-*п*-метоксиацетофенон (XVIII). При ацилировании C_6H_6 и III КК требуется т-ра не ниже 160°, при которой в присутствии VIII образующиеся жирноароматич. кетоны претерпевают самоконденсацию, а бензофенон и *п*-метилбензофенон, получающиеся с хорошим выходом, устойчивы. Ароматич. амиды и амины за исключением $(C_6H_5)_2NH$ не реагируют с КК в присутствии VIII. $(C_6H_5)_2NH$ при взаимодействии с CH_3COOH дает ди-*п*-бензоилдифениламин (XIX). 0,0638 моля II и 0,0650 моля лед. CH_3COOH в 90 *г* VIII перемешивают при 70—75° 1,5 часа, добавляют воду со льдом, извлекают эфиром, промывают 10%-ным NaOH; промывные воды подкисляют HCl, извлекают эфиром, выход X 67%, т. пл. 109° (из бзл.). В аналогичных условиях из 6,8 *г* XIV и 75 *г* VIII получают X с выходом 69%. Смесь 0,0426 моля C_6H_5COOH, 0,0426 моля II и 95 *г* VIII перемешивают при 75° 3 часа, после аналогичной обработки получают XII, выход неочищ. 2 *г*, т. пл. 112—114° (из сп.); промывные воды нейтрализуют и получают XI, выход неочищ. 51%, т. пл. 134—135° (из CH_3NO_2). Из 0,106 моля II и 0,164 моля C_6H_5COOH в присутствии 80 *г* VIII (160°, 30 мин.) получают 6,3 *г* XII и 3 *г* XI. 0,0463 моля IV, 0,0465 моля *н*-$C_5H_{11}COOH$ и 82 *г* VIII перемешивают при 80° 1 час, гидролизуют, извлекают эфиром, промывают 15%-ным р-ром Na_2CO_3, из эфирного р-ра получают XV, выход 22%, т. кип. 101°/4 *мм*; фенилгидразон, т. пл, 94°; остаток от перегонки охлаждают, хроматографируют на Al_2O_3, выход XVI 6,3%, т. пл. 77—77,5° (из циклогексана). Из 0,119 моля I, 0,238 моля CH_3COOH и 100 *г* VIII (75°, 3 часа) получают IX, выход 70%, т. кип. 55—56°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5660. 0,109 моля III, 0,188 моля C_6H_5COOH и 75 *г* VIII при перемешивании нагревают при 160—165° 3 часа, гидролизуют, масло промывают р-ром NaOH, перегоняют, выход *п*-метилбензофенона 70%, т. кип. 114—116°/0,4 *мм*, т. пл. 59°. 0,0338 моля XVII и 0,0338 моля VII в 90 *г* VIII перемешивают 15 мин. при 100° и 10 мин. при 125°, гидролизуют, оставляют на 12 час., отфильтровывают, обрабатывают разб. NaOH, фильтруют, выход XVIII 50%, т. пл. 106—107° (из водн. сп.). Смесь 0,178 моля $(C_6H_5)_2NH$, 0,533 моля C_6H_5COOH и 390 *г* VIII при перемешивании нагревают 25 мин. при 160°, выдерживают 15 мин., гидролизуют, осадок промывают водой, обрабатывают 300 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, фильтруют, промывают водой, сушат, обрабатывают 100 *мл* горячего спирта, выход неочищ. XIX 15%, т. пл. 244° (из $(CH_3)_2NCHO$). ИК-спектр указывает на пара-положение бензоильных групп. XIX с $(CH_3CO)_2O$ дает амид, т. пл. 142°. Аналогично получают ди-*п*-толуилдифениламин, т. пл. 206°. Сообщение VI, РЖХим, 1955, 34358. М. Карпейский

15231. Каталитическое действие ионообменников в конденсации Кновенагеля. Мастальи, Ламбер, Андрич (Action catalytique des échangeurs d'ions dans la condensation de Knoevenagel. Mastagli Pierre, Lambert Paulette, Andric Nadezda), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 796—798 (франц.)

Гептаналь (I), C_6H_5CHO (II) и фурфурол (III) реагируют с ацетоуксусным (IV), циануксусным (V) и малоновым (VI) эфирами в присутствии ионообменников (VII) (полимеризованные этилендиамин, этилентриамин, триэтилентетрамин) в молекулярном отношении 1 : 1 или 1 : 2, в зависимости от строения взятых альдегидов. Образовавшиеся продукты конденсации могут в процессе р-ции дегидратироваться и декарбоксилироваться. 50 *г* I, 130 *г* IV и 25 *г* VII нагревают 2 часа при 100°, добавляют 50 *мл* трихлорэтилена, выделяют 25 *г* IV, 18 *г* этилового эфира гексилиденацетоуксусного эфира, т. кип. 135—137°/14 *мм*, $n^{17}D$ 1,462, и 45 *г* диэтилового эфира 1-амил-5-метилциклогексен-4-он-3 дикарбоновой-2,6 к-ты, т. кип. 185°/17 *мм*, $n^{18}D$ 1,483, d^{17}_{17} 0,979. 53 *г* II, 130 *г* IV и 25 *г* VII нагревают (2 часа при 100°), через 12 час. (18°) из осадка экстрагируют 200 *см*³ абс. спирта 40 *г* бензилиден-*бис*-ацетоуксусного эфира, т. пл. 157—158°; из р-ра выделяют 25 *г* бензилиденацетоуксусного эфира, т. пл. 59°. Из 130 *г* IV, 96 *г* III, 30 *г* VII получено 25 *г* фурфурилиденацетоуксусного эфира, т. пл. 61°, и 34 *г* этилового эфира 1-фурил-5-метилциклогексен-4-он-3-карбоновой-6 к-ты, т. кип. 197°/10 *мм*, т. пл. 72°; оксим, т. кип. 195°/13 *мм*, т. пл. 117—118°. 14 *г* I, 28 *г* V и 9 *г* обменника IR-4B (VIII) дали 6,5 *г* этилового эфира гексилиденциануксусной к-ты, т. кип. 142—144°/16 *мм*, $n^{19}D$ 1,4555, и 2,5 *г* этилового эфира гексилиден-*бис*-циануксусной к-ты, т. кип. 193°/16 *мм*, $n^{19}D$ 1,468. 14 *г* энантола, 28 *г* V и 75 *г* VIII дали 6 *г* этилового эфира гептилиденциануксусной к-ты, т. кип. 154—157°/16 *мм*, $n^{19}D$ 1,4535, и 2,5 *г* этилового эфира гептилиден-*бис*-циануксусной к-ты, т. кип. 204—207°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4685. 12 *г* II, 26 *г* V и 9 *г* VIII дали 20 *г* этилового эфира бензилиденциануксусной к-ты, т. кип. 188°/15 *мм*, т. пл. 48°. 9,5 *г* III, 22 *г* V и 7 *г* обменника дали 1 *г* этилового эфира фурфурилиденциануксусной к-ты, т. кип. 163°/6 *мм*, т. пл. 94°, и 0,5 *г* этилового эфира фурфурилиден-*бис*-циануксусной к-ты, т. пл. 187°. Из 12 *г* III, 40 *г* VI и 5 *г* VIII (кипячение 4 часа) получено 4 *г* фурфурилиденмалонового эфира, т. кип. 163—175°/3 *мм*, т. пл. 40°. 12 *г* II, 40 *г* VI и 5 *г* VIII дали 16 *г* бензилиденмалонового эфира, т. кип. 182—188°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,537. 57 *г* энантола, 160 *г* VI и 22 *г* VIII дали 5% гептилиден-*бис*-малонового эфира, т. кип. 195°/11 *мм*, $n^{16}D$ 1,4525. Л. Казицына

15232. Крекинг метана на ацетилен в газовом разряде с электролитным электродом. Воздвиженский Г. С., Шапошникова Н. А., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 31—38

См. РЖХим., 1955 50034.

15233. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 16. Гидроконденсация окиси углерода с бутеном-1. Сообщение 17. К вопросу об участии бутена-2 в реакции гидроконденсации с окисью углерода. Эйдус Я. Т., Измайлов Р. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 6, 723—729; № 7, 869—872.

16. Исследована р-ция каталитич. гидроконденсации CO с бутеном-1 (I) при 190° и атмосферном давлении и влияние добавок (10—30%) бутена-2 (II). Состав смесей I и II (полученных дегидратацией бутанола-1 в различных условиях над Al_2O_3 различного приготовления) определялся по методике, описанной ранее (см. РЖХим, 1957, 3867). Исходные газовые смеси содержали 46—73% I, 0—25% II, 20—24,5% H_2 и 4—6% CO и пропускались над Al_2O_3 с объемной скоростью $\sim$100 час$^{-1}$; выход жидких продуктов (считая на $C_4H_8 + H_2 + CO$) 70—100 *мл/л* катализатора в час при контракции исходного газа 40—50%. Найдено, что H_2 прореагировал на 55,3%, CO на 52,2%, I на 74,4% (в бутан превращено $\sim$11% I, в бутен-2 $\sim$16%). Продуктов крекинга ($C_1 + C_2 + C_3$) образовалось 2,1—2,8%. Полученный катализат после промывки 2%-ным NaOH и водой, дебутанизации и отгонки фракции C_5 (6,3%: 3-метилбутена-1 с примесью 2-метилбутана) имел $n^{20}D$ 1,4190, d^{20}_4 0,7304, содержал 52% непредельных; 92 *мл* этого продукта прогидрировано над $Pt/C + H_2PtCl_6$ и разогнано на колонке эффективностью 90 теоретич. тарелок; получено 40% $C_5 - C_9$ в отношении $\sim$2,3 : 2,4: 2,7 : 2,9 : 1 (отно-

шение *н*-C_5: *изо*-C_5 $\sim$ 1 : 4); получены и идентифицированы по константам: *н*-C_5H_{12} с примесью 2-метилбутана, *н*-гексан, *н*-C_7H_{16} с примесью 2-метилгексана и *н*-C_8H_{18}. Спектром комб. расс. обнаружены также нормальные углеводороды C_6, C_7 и C_8. Установлено, что примесь II и постепенное увеличение ее содержания в исходной смеси до 25% почти не влияет на выход жидкого конденсата. Все приведенные % объемные. Даны кривые разгонки газовых и жидких продуктов р-ции.

А. Кизилова

17. В р-цию гидроконденсации с CO II вступает, предварительно изомеризуясь в I, и образует более тяжелый и более насыщ. продукт, чем гидроконденсат, полученный из I. Выход жидких углеводородов при р-ции с II значительно меньше (350—540 *мл/м*³), чем при р-ции с I (730—975 *мл/м*³). В обоих случаях р-ция протекает по одному механизму с образованием смеси алифатич. углеводородов нормального строения с малой примесью слабо разветвленных углеводородов.

К. Пузицкий

15234. **Хлорирование дихлоргексадиена и дегидрохлорирование продуктов реакции.** **Акопян А. Е., Косоян Ж. А., Варданян В. В.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1621—1625

Хлорирование $CH_2ClCH{=}CClCH{=}CHCH_3$ (I) идет в 2 стадии: сначала ($\sim$ 1,5 часа, 20—30°) образуется $CH_2ClCHClCCl = CHCHClCH_3$ (II) и затем, после полного израсходования I, $CH_2ClCHClCCl_2$ $CHClCHClCH_3$ (III) (7—8 час., 30—40°). Установлено, что одновременно, в незначительной степени, выделяется HCl и образуется $CH_2ClCH = CClCH = CHCH_2Cl$ (IV), дальнейшее хлорирование которого приводит к $CH_2ClCHClCCl = CHCHCl\ CH_2Cl$ (V). Кол-во выделившегося HCl убывает с уменьшением т-ры р-ции. Общая скорость процесса увеличивается в присутствии влаги. При действии разб. спирт. р-ров щелочи IV обнаруживает наличие в молекуле 2 атомов, II — 3 атомов, а III — 4 атомов омыляемого хлора; в последнем случае получено заниженное кол-во Cl за счет отщепления HCl с образованием $CH_2ClCHClCCl =$ $=CClCHCl\ CH_3$, в котором Cl у $C_{(3)}$ и $C_{(4)}$ не поддаются гидролизу. V показывает меньше 4 атомов омыляемого Cl, что, вероятно, связано с частичным отщеплением HCl и образованием двойной связи. При обработке конц. спирт. (нагрев 20—30 мин.) или конц. водн. р-рами щелочей (5—6 час.) II и III отщепляют HCl и образуют соответственно $CH_2 = CClCCl = CHCH = CH_2$ (VI) и $CH_2 = CClCCl = CClCH = CH_2$ (VII). Строение II, IV и V доказано озонированием. VI и VII при стоянии полимеризуются с образованием белых тягучих полимеров, растворимых в обычных органич. р-рителях (не в спиртах). Приведены в-во, т. кип. в °С/10 *мм*, n^{20} *D*, d_4^{20}: II, 94—95, 1,5170, 1,3656; III, 125—126, 1,5320, 1,5254; IV, 80—83, 1,5200, 1,2873; V, 108—111, 1,5170, 1,4560; VI, 65—68, 1,5137, 1,1870; VII, 75—78, 1,5288, 1,3079.

А. Кизилова

15235. **Об усложнении углеродного скелета молекул при действии йодистых солей на галоидорганические соединения.** **Тронов Б. В., Аксененко В. М.,** Ж. Общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1393—1397

Исследовалось действие NaJ на в-ва с подвижным атомом Cl или Br. К р-ру NaJ в ацетоне или метилэтилкетоне добавляли галоидорганич. в-во, кипятили 2—8 час. на водяной бане, обесцвечивали гипосульфитом, разбавляли водой и очищали перекристаллизацией или перегонкой в вакууме. Хлористый бензил в этих условиях превратился в йодистый бензил. Аналогично произошла замена галоида на йод у бромацетофенона, $ClCH_2COC_2H_5$ и $CH_3COOCH_2CH_2Br$. Так же из 5 *г* $C_6H_5COCH_2Cl$ и 8,4 *г* NaJ в 50 *мл* ацетона (нагревание 6 час.) получено 4 *г* $C_6H_5COCH_2J$, а из 5 *г* *о*-$NO_2C_6H_4$-CH_2Cl выделено 4 *г* *о*-$NO_2C_6H_4CH_2J$. Вторая группа соединений, взаимодействуя с NaJ, выделяет J_2 с удвоением углеродного скелета. Так из 2 *г* $C_6H_5CHBrCN$ и 2,3 *г* NaJ в 20 *мл* ацетона (1,5 часа) получено 1,15 *г* динитрила дифенилянтарной к-ты (I — к-та), который синтезирован так же из $C_6H_5CHClCN$. Аналогично из $C_6H_5CHXCOOC_2H_5$ (где X = Cl, Br или J) с NaJ образуется диэтиловый эфир I. Наиболее сложно реагирует с NaJ ацетоуксусный эфир (II), галоидированный в α- или γ-положение. Здесь наблюдалось удвоение углеродного скелета с образованием двойной связи или с замыканием углеродного кольца. Частично имеет место элиминирование галоида. Авторы предполагают свободнорадикальное течение процесса. Из CH_3COCH-$XCOOC_2H_5$ (X = Cl, Br или J) с NaJ получен диацетилфумаровый эфир. В одном из опытов (X = Br) выделен II. γ-Бромацетоуксусный эфир с NaJ образует также II и сукцинилянтарный эфир.

А. Кост

15236. **О попытке применения смешанных предельных алюминийорганических соединений для синтеза спиртов.** **Груазло** (Sur un essai d'emploi des organoaluminiques mixtes saturés à la synthèse d'alcools. **Groizeleau Léone**, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1491—1492 (франц.)

Изучено действие сольватированной эфиром или тетрагидрофураном (I) смеси $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlBr$, $C_2H_5AlBr_2$ и $AlBr_3$ (II — смесь) на некоторые не енолизирующиеся карбонильные соединения. II и C_6H_5CHO (III) в эфире дают этилфенилкарбинол (IV), выход 15%; из II и III в I выделяют IV, выход 25%. Эфирный сольват II с полиоксиметиленом дает C_3H_7OH, выход 25%. При действии II на $C_6H_5COC_6H_5$ образуется дифенилпропен, выход 30%.

Е. Караулова

15237. **Термическое разложение пентаэритрита.** **Млезива** (Tepelný rozklad pentaerythritu. **Mleziva J.**), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 164—166 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 488—491 (нем.; рез. русс.)

Изучалась зависимость выхода продуктов термич. разложения технич. пентаэритрита (I) от т-ры р-ции и чистоты I (2 графика). Скорость разложения увеличивается с понижением т-ры плавления I. I с т. пл. 208° (Iа) при 255° разлагается почти полностью через 6,5 час. 400 *г* I, т. пл. 256,4° (Iб), дают за 24 часа при 255° 72,4 *г* дистиллата. Состав дистиллата из Iа и б (в %) соответственно: Cu_2O, 12,3, 3,5; вода, 58,7, 67,3; ненасыщ. альдегиды, 12,3, 6,03; CH_3OH $\sim$ 16, $\sim$ 18. Остаток после перегонки Iб, содержащий 66,7% непрореагировавшего Iб, трижды перекристаллизовывают из воды, маточный р-р после третьей кристаллизации упаривают, перегоняют в вакууме, из фракции с т. кип. 180—240°/7 *мм* извлекают ацетоном 10,6 *г* моноформаля пентаэритрита, т. кип. 255—265°/ /3,5 *мм*, т. пл. 57°. Строение последнего доказано гидролитич. расщеплением на CH_2O и I, выделенный в виде дибензального производного, т. пл. 158°.

Antonin Emr

15238. **Исследования третичных α,α,'α''-триэтиленовых спиртов.** **Норман, Метт** (Recherches sur les alcools tertiaires α,α',α''-triéthyléniques. **Normant H., Maitte P.**), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 951—955 (франц.)

При взаимодействии галоидмагнийвинилов (I) с этилкарбонатом (II), α-этиленовыми эфирами или дивинилкетонами с хорошим выходом получаются симметричные и несимметричные тривинилкарбинолы (III). При гидрировании над скелетным Ni III поглощают 2 моля H_2. I приготавливают обычным путем в тетра-

гидрофуране, разбавляют эфиром и при 0° прибавляют карбонильное соединение, комплекс разлагают льдом и NH_4Cl и после обычной обработки получают карбинолы. Так получены следующие карбинолы или продукты их дегидратации. Перечисляются исходные в-ва, продукт р-ции, выход в %, т. кип. °С/*мм*, n_D (т-ра °С), d_4 (т-ра °С): 1-бромпропен (IV) и II или этиловый эфир кротоновой к-ты, трипропенилкарбинол (V), 30, 78—80/12, 1,4645 (21,5), 0,8660 (21,5). Дипропилкетон и IV, дипропилпропенилкарбинол (VI), 78, 76/11,5, 1,4469 (21,5), 0,8462 (21,5). IV и $C_3H_7COOC_2H_5$, дипропенилпропилкарбинол, 79, 75/15, 1,4532 (19,5), 0,8561 (19,5). Метилметакрилат и 2-бромпропен (VII), три-(метилвинил)-карбинол, 5, 70/15, 1,4540 (20), 0,870 (20). $CH_2{=}CHBr$ (VIII) и этиловый эфир β,β-диметилакриловой к-ты (IX), 5-метил-3-винилгексадиен-1,4-ол-3, 30, 69—70/11,5, 1,4673 (21), 0,8776 (21). IV и IX, 2-метил-4-пропенилгептадиен-2,5-ол-4 (X), 70, 89/11,5, 1,4743, (22), 0,8682 (22). C_3H_7MgBr и IX, 2-метил-4-пропилгептадиен-2,3 (или 2,4), 80, 59/11, 1,4507 (22), 0,778 (22). Изокротилбромид и IX (или форон), триизокротилкарбинол, 45, 68,5/0,7, 107/11, 1,4782 (17), 0,8734 (17). IV и этиловый эфир сорбиновой к-ты, 4-пропенилнонатриен-2,5,7-ол-4, 60, 107—108/12, 1,5022 (23), 0,8772 (23). IV и этиловый эфир коричной к-ты, 1-фенил-3-пропенилгексадиен-1,4-ол-3, 55, 113/0,3, 1,5499 (22), 0,9787 (22). VIII и этиловый эфир α-фурилакриловой к-ты (XI), 1-(α-фурил)-3-винилпентадиен-1,4-ол-3, 20, 94—95/0,5, 1,5544 (25), 1,0365 (25). XI и IV, 1-(α-фурил)-3-пропенилгексадиен-1,4-ол-3, 60, 89—90/0,4, 1,5162 (24), 0,999 (24). VIII и этилбензоат (XII), фенилдивинилкарбинол, 45, 78—79/0,6, 1,5313 (22), 1,000 (22). XII и IV, дипропенилфенилкарбинол, 85, 89—90/0,6, 1,5263, (21), 0,9987 (21). IV и бензофенон, 1,1-дифенилбутадиен-1,3, 40, 109/0,3, 1,6412 (17,5), 1,019 (17,5). VIII и изофорон (XIII), 1,1,3-триметил-5-винилциклогексадиен-3,5, 70, 65/14, 1,5120 (19), 0,8515 (19). VII и дигидроизофорон, 1,1,5-триметил-3-(1[1]-метил)-винилциклогексанол-3, 56, 94—95/14, 1,4743 (23), 0,895 (23). IV и XIII, карбинол дегидратируют перегонкой с 1 каплей 85%-ной H_3PO_4, 1,1,3-триметил-5-пропенилциклогексадиен-3,5, 50, 87/17, 1,5092 (21), 0,870 (21). При дегидратации VI (30 мин., 130° 1 капля 85%-ной H_3PO_4) получен 4-пропилгептадиен-2,4, т. кип. 57°/14 *мм*, $n^{19}D$ 1,4657, d_4^{19} 0,7775. Нечистый VI получен гидрированием V. При гидрировании X над Ni получен 2-метил-4-пропилгептен-2-ол-4 т. кип. 83°/11,5 *мм*, $n^{18}D$ 1,4318, d_4^{18} 0,8252. *Цис*- и *транс*-IV (т. кип. 55 и 61°) получены вместе с VII (т. кип. 49°) дегидробромированием 1,2-дибромпропана фенолятом натрия.

И. Котляревский

15239. Окисление карбонильных соединений перекисью водорода и надкислотами. Белов В. Н., Хейфиц Л. А., Успехи химии, 1956, **25**, № 8, 969—1042

Обзор. Библ. 139 назв. Г. К.

15240. К изучению моноалкиловых эфиров полиэтиленгликолей. I. Синтезы, физические константы и инфракрасные спектры. Шаховской, Мартен, Ван-Нехел (Contribution a l'étude des éthers monoalcoylés des (poly) éthylène glycols. 1. Synthèses, constantes physiques et spectres infra-rouges. Chakhovskoy N., Martin R. H., Van Nechel R.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 5—6, 453—473 (франц.; рез. англ.)

Для изучения поверхностной активности синтезированы моноалкиловые эфиры моно- и полиэтиленгликолей общей ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_nH$: R = *н*-C_4H_9, n = 1 (I); R = *н*-C_5H_{11}, n = 1 (II) и n = 2 (III); R = *н*-C_6H_{13}, n = 1 (IV), n = 2 (V), n = 3 (VI) и n = 4 (VII); R = *н*-C_8H_{17}, n = 1 (VIII), n = 2 (IX), n = 3 (X), n = 4 (XI), n = 5 (XII), n = 6 (XIII); R = *н*-$C_{12}H_{25}$, n = 1 (XIV), n = 2 (XV), n = 3 (XVI), n = 4 (XVII) и n = 5 (XVIII). I—XVII (за исключением VII и IX) синтезированы конденсацией CH_2CH_2O (XIX) в присутствии BF_3CH_3COOH (XX) с соответствующим спиртом или с $RO(CH_2CH_2O)_nH$ с n меньшим на единицу, чем у конечного продукта. 50 г VII получают разгонкой эфирного экстракта после нагревания (10 час., 130°) смеси $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2ONa$ (из 4 молей $O(CH_2CH_2OH)_2$ и 23 г Na, 90°) и 340 г *n*-толуолсульфоната V (извлечен эфиром из смеси 1 моля V, 1 моля пиридина и 1 моля *n*-толуолсульфохлорида, нагревание 2 часа, 40° и разложение 500 *мл* воды). CH_3ONa (из 250 *мл* CH_3OH и 16,2 г Na) нагревают 10—12 час. при 15 *мм* и 100° с 0,7 моля VIII, прибавляют при 60° 0,77 моля $HOCH_2CH_2Cl$ и выдерживают 9 час. при 115°, эфиром извлекают 65 г IX. В смесь 11,5 моля *н*-C_4H_9OH и 0,85 г XX вводят за 2 часа при 80° 2,52 моля XIX, при разгонке получают 125 г I. Так же получают II—XVII (кроме VII и IX): из 1777 г *н*-$C_5H_{11}OH$, 180 г XIX и 1,7 г XX — 100 г II; из 806 г II, 80 г XIX и 0,75 г XX — 70 г III; из 816 г *н*-C_6H_{13}-OH, 72 г XIX и 1,6 г XX — 25 г IV; из 1977 г IV, 141 г XIX и 4,5 г XX — 65 г V; из 1200 г V, 81 г XIX и 3 г XX — 150 г VI; из 2010 г *н*-$C_8H_{17}OH$, 435 г XIX и 6 г XX — 499 г VIII. Из 780 г IX, 135 г XIX и 3 г XX — 118 г X; из 1040 г X, 132 г XIX и 3 г XX—86 г XI; из 925 г XI, 66 г XIX и 2,5 г XX — 60 г XII и 25 г XIII. Из 768 г *н*-$C_{12}H_{25}OH$, 49,5 г XIX и 1,5 г XX — 443 г XIV; из 724 г XIV. 85,5 г XIX и 0,8 г XX — 250 г XV; из 554 г XV, 49,5 г XIX и 1 г XX — 110 г XVI; из 923 г XVI, 72 г XIX и 1 г XX — 50 г XVII. Так же, как IX, из 1,4 моля XVII, 300 г CH_3OH, 23 г Na и 1,1 моля $HOCH_2CH_2Cl$ получают 48 г XVIII. Определены следующие физ. константы полученных в-в: т. кип. °С/*мм* I—XVIII: 170—170,3/749; 187/757; 105,2—105,6/2; 73,2—73,4/2; 115—115,6/2; 150—150,4/2; 134—134,2/5·10⁻³; 98,6—99/2; 138,2—138,6/2; 171—171,2/2; 149,5—150,5/5·10⁻³; 175,7—176,4/10⁻³; 193—194/10⁻³; 142,6—143,2/0,5; 168,2—168,6/0,8; 151—151,8/2·10⁻³; 179—180,5/5·10⁻³; ~135/10⁻⁴; т. пл. в °С IV—XVIII: —50,1, —40,2, —34,5 —18,1, —16,2, — 12,4—10,4, — 2,0, + 1,0, — 3,4, + 15,5, 16,5, 12,3, 19,7, 13,7; $n^{20}D$ I—XIII: 1,4200; 1,4248; 1,4350; 1,4291; 1,4369; 1,4428; 1,4472; 1,4357; 1,4413; 1,4456; 1,4491; 1,4516; 1,4536; $n^{25}D$ XIV—XVIII 1,4439, 1,4464; 1,4489; 1,4519; 1,4535; d_4^{20} I-XIII: 0,9026; 0,8936; 0,9414; 0,8872; 0,9317; 0,9644; 0,9882; 0,8802; 0,9184; 0,9477; 0,9677; 0,9909; 1,0048; d_4^{25} XIV—XVIII: 0,7686; 0,8991; 0,9265; 0,9502; 0,9668. Для I—XVIII определены также $n^{20}_{H\alpha}$ (или $n^{25}_{H\alpha}$), $n^{20}_{H\beta}$ (или $n^{25}_{H\beta}$), $n^{20}_{H\gamma}$ (или $n^{25}_{H\gamma}$), $n^{20}_{Hg'}$ (или $n^{25}_{Hg'}$), поверхностное натяжение γ_{20}. Даны кривые ИК-спектров I—X.

И. Котляревский

15241. Получение эфиров енолов из α-хлорзамещенных эфиров. Беме, Бентлер (Zur Darstellung von Enoläthern aus α-chlorierten Äthern. Böhme Horst, Bentler Helmut), Chem. Ber., 1956, **89**, № 6, 1468—1469 (нем.)

α, β-Ненасыщ. эфиры получены действием диметиланилина (I) на α-хлорзамещ. простые эфиры (II) (Шостановский М. Ф., Богданова А. В., Ж. общ. химии, 1947, **17**, 565). Исходные II с хорошим выходом синтезировались конденсацией полимеров альдегидов с HCl и спиртом и без выделения вводились в р-цию с I. Нагревают 21,7 г $C_2H_5OCHClCH_3$ и 36 г I до начала р-ции; перегонкой верхнего слоя выделяют $C_2H_5OCH{=}CH_2$, выход 49%, т. кип. 33—34°/760 *мм*. Р-р полимера *изо*-C_3H_7CHO (через 72 г *изо*-C_3H_7CHO недолго пропускают HCl-газ при ~ — 10° и оставляют на 24 часа при 20°) в 32 г CH_3OH насыщают HCl при 0°, верхний слой ме-

тил - α - хлоризобутилового эфира (выход 62%, т. кип. 103—104°/ 750 *мм*) нагревают (1 час, 100°) с 164 *г* I, выход $CH_3OCH = C(CH_3)_2$ 67%, т. кип. 71—73°/ /750 *мм*. Выход *н*-$C_3H_7OCH = CHCH_3$ из *н*-$C_3H_7OCHClC_2H_5$, (т. кип. 70—73°/100 *мм*) 30%, т. кип. 94—96°/750 *мм*. И. Горбачева

15242. Присоединение α-галоидоэфиров к изопрену. Пудовик А. Н., Алтунина Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1635—1639

α-Галоидоэфиры $ClCH_2OR$ (I) присоединяются к изопрену (II) в 1,2- и 1,4-положение с образованием двух продуктов р-ции $ROCH_2CH_2C(CH_3)(Cl)CH{=}CH_2$ (III), $ROCH_2CH_2C(CH_3) = CHCH_2Cl$ (IV), где $R = CH_3$ (а), C_2H_5 (б) и *н*-C_4H_9 (в). Выход IV значительно больше, чем III. Изучена термич. изомеризация (нагреванием в ампулах, $\sim$100°, контроль по n_D) IIIа, IIIб, IVа и IVб. В равновесном состоянии содержится 16,9% IIIа, 83,1% IVа и соответственно 9,4% IIIб и 90,6% IVб. Действием на IVа спирт. KOH (1 час нагрева на водяной бане) в R′OH, где $R' = CH_3$, C_2H_5 или C_4H_9, получены соответствующие простые эфиры $CH_3OCH_2CH_2C(CH_3) = CHCH_2OR'$ (V) с выходами 55—60%. Строение IVб доказано окислением $KMnO_4$ с образованием хлоруксусной к-ты. Строение IIIа доказано озонированием с выделением CH_2O. Vа окислен $KMnO_4$ в CH_3OCH_2COOH. Из IV ($R = C_4H_9$) в CH_3OH получено 51% 1-бутокси-5-метокси-3-метилпентена-3. К смеси 102 *г* II, 100 *мл* эфира и 2 *г* $ZnCl_2$ добавляли (3 часа, т-ра $\leqslant$10°) 100 *г* I ($R = CH_3$). После обработки водой и фракционирования получено 8,1 *г* IIIа и 48,5 *г* IVа. Аналогично из 45 *г* II, 1 *г* $ZnCl_2$ и 58 *г* I ($R = C_2H_5$) получено 6,6 *г* IIIб и 26,9 *г* IVб, а из 54 *г* II, 1 *г* $ZnCl_2$ и 80 *г* I ($R = C_4H_9$) получено 6,1 *г* дибутилформаля, 11 *г* IIIв и 22,9 *г* IVв. Приведены в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: IIIа, 48,5—49,5/11, 1,4462, 0,9614; IIIб, 57/13, 1,4425, 0,9475; IIIв, 91—93/9, 1,4450, 0,9303; IVа, 71—72/11, 1,4610, 0,9900; IVб, 77—78/12, 1,4552, 0,9685; IVв, 102—103/11, 1,4561, 0,9530; Vа, 69/13, 1,4335, 0,8932; Vб, 80/13, 1,4350, 0,8810; Vв, 102—103/11, 1,4395, 0,8736. При р-ции IVв с KOH в CH_3OH получен 1-бутокси-5-метокси-3-метилпентен-3, выход 51%, т. кип. 97—98°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4380, d_4^{20} 0,8734. А. Кизилова

15243. Действие двуокиси азота на эпоксисоединения. Пюжо, Буало (Action du peroxyde l'azote sur les epoxydes. Pujo Anne-Marie, Boileau Jacques), Mém. poudres, 1955, 37, 35—48 (франц.)

Действие N_2O_4 на α-окиси служит простым методом получения мононитратов гликолей, при этом не образуется ни нитро, ни нитрозосоединений, а только нитраты и нитриты, последние тем легче подвергаются алкоголизу, чем меньше радикал гликоля. Изучено действие N_2O_4 на CH_2CH_2O (I) и CH_3CHCH_2O (II) в газовой фазе (барботированием I через р-р N_2O_4 в $CHCl_3$ при 0°; пропусканием смеси газов через реакционную трубку при 25—30°; проведением р-ции в фракционной колонке (Hay, Hager, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5369)), в жидкой фазе, в р-рителе ($CHCl_3$ или эф.), в присутствии катализатора. Из продуктов р-ции N_2O_4 с I выделены $CH_2(ONO_2)CH_2ONO$ (III), $CH_2(ONO_2)CH_2OCH_2CH_2ONO$ (IV), нитрит-нитрат (Н-Н) полиэтиленгликоля; из II и N_2O_4 выделены Н-Н пропиленгликоля (V) и Н-Н продуктов конденсации. Лучший выход мононитрата гликоля получается при проведении р-ции в приборе типа фракционной колонки, куда I вводят в избыток N_2O_4, в присутствии силикагеля (СГ). Выход продукта р-ции не зависит от присутствия или природы р-рителя, конц-ии (при молярном соотношении компонентов 1 : 1), порядка смешения компонентов. Из катализаторов наиболее благоприятное влияние оказывает СГ. BF_3 и H_2SO_4 увеличивают образование продуктов конденсаций. P_2O_5 в жидкой фазе улучшает выход, при проведении р-ции в газовой фазе произошел взрыв. Нитраты Cu, Ca, Ag и HgO не оказывают влияния. Р-р 44 *г* I в 250 *мл* $CHCl_3$ медленно приливают при 5° к р-ру 92 *г* N_2O_4 в 500 *мл* $CHCl_3$ (приготовлен при 0°). Выход сырого продукта 75%, метанолизом (протекает количественно) установлено, что он состоит из равных частей $CH_2(ONO_2)CH_2OH$ (VI), $CH_2(ONO_2)CH_2OCH_2CH_2OH$ (VII) и в-в, не поддающихся разгонке. Константы полученных продуктов: III, т. кип. 58—60°/17 *мм*, d^{20} 1,3053, $n^{18}D$ 1,4240; IV, т. кип. 84—86°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4550. Метанолизом продуктов р-ции получены: VI, т. кип. 65—66°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, d^{21} 1,3395, VII, т. кип. 95—96°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510, d^{21} 1,2620. Обработкой VI и VII смесью HNO_3 и H_2SO_4 (50 : 50) при $\sim$20° получены $CH_2(ONO_2)CH_2ONO_2$, т. кип. 75°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4485, d^{21} 1,4870 и $CH_2(ONO_2)CH_2OCH_2CH_2(ONO_2)$, т. кип. 95—96°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4525. Ацетилированием р-ра VI в пиридине р-ром CH_3COCl в $CHCl_3$ (сначала при 15—20°, затем 10 мин. при 60°) получен $CH_2(ONO_2)CH_2OCOCH_3$, выход 65%, т. кип. 69—69,5°/0,7 *мм*, $n^{24}D$ 1,4290, и $CH_2(ONO_2)CH_2OCH_2CH_2OCOCH_3$, т. кип. 90°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410. В продуктах р-ции $CH_2(ONO_2)CH_2Cl$ найден не был, он был получен синтезом, т. кип. 47—48°/13 *мм*. Дегидратация VI в присутствии фталевого ангидрида при 220° приводит к глубокому разложению, однако из продуктов р-ции было выделено небольшое кол-во жидкости с т. кип. 95°, которая заполимеризовалась через 24 часа (возможно, мономерный винилнитрат). Окисление продуктов р-ции протекает удовлетворительно только с CrO_3 и CH_3COOH. Этерификацией продукта окисления ($CH_3OH + H_2SO_4$) получен $CH_2(ONO_2)COOCH_3$, т. кип. 75°/16 *мм*, $n^{15}D$ 1,4221. Метилирование VI $(CH_3)_2SO_4$ дает $CH_2(ONO_2)CH_2OCH_3$, т. кип. 56—60°/15 *мм*. Из II и N_2O_4 в тех же условиях, что и с I, получены: V, т. кип. 68—70°/22 *мм*, 58—59°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4205, d_{21} 1,256, Н-Н дипропиленгликоля. т. кип. 71—82°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4325, мононитрат пропиленгликоля (VIII), т. кип. 60—61°/0,1 *мм*, $n^{19}D$ 1,4370, d_{20} 1,243, мононитрат дипропиленгликоля (IX), т. кип. 79—80°/0,1 *мм*, $n^{19}D$ 1,4420. При р-ции II с V кол-во продуктов конденсации увеличивается с ростом конц-ии II. При нагревании (1 час, 75°) V превращается в VIII, выход 31%. Нитрование как пропиленгликоля, так и VIII дает $CH_3CH(ONO_2)CH_2(ONO_2)$, т. кип. 59—60°/0,5 *мм*, $n^{17}D$ 1,4475. Нитрование IX дает динитрат, вязкое масло, т. кип. 100°/0,1 *мм*, $n^{15}D$ 1,4460, d^{21} 1,2310. Из VIII ацетилированием получают в-во (X) с т. кип. 90°/16 *мм*, 51—53°/0,1 *мм*, $n^{17}D$ 1,4272. Окисление X (CrO_3+CH_3COOH) с последующей обработкой CH_3OH+H_2SO_4 дает $CH_3CH(ONO_2)COOCH_3$ (XI), идентичный с продуктом, полученным из CH_3 $CHONCOOH$ (XII). XII обрабатывают CH_3OH в бензоле в присутствии $C_6H_5SO_3H$, т. кип. $CH_3CHONCOOCH_3$ (XIII) 50°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,4145. XIII нитруют $HNO_3 + CH_3COOH$ (50 : 50) при т-ре ниже 5°, т. кип. XI 70—71°/16 *мм*, $n^{19}D$ 1,4180. Образование XI доказывает присутствие $CH_3CH(ONO_2)$-$\cdot CH_2OH$ в VIII. Присутствие изомера $CH_3CHOHCH_2ONO_2$ (XIV) доказать не удалось. Для идентификации XIV был получен нитрованием ацетола ($HNO_3 + CH_3COOH$), т. кип. XIV 55—63°, $n^{20}D$ 1,431. Для идентификации изомеров, входящих в состав VIII, были синтезированы $CH_3CH(ONO_2)CH_2OCOCH_3$ (XV), $CH_3CH(OCOCH_3)CH_2ONO_2$ (XVI). 80 *г* $CH_3CHJCHO$ (т. кип. 44—46°/15 *мм*) кипятят 48 час. в эфире с 90 *г* CH_3COOAg. Фильтрат после отгонки эфира нейтрализуют сухим K_2CO_3, высушивают перегонкой с C_6H_6, т. кип. $CH_3CH(OCOCH_3)CHO$ 52°/15 *мм*. Гидрированием со скелетным Ni (20°, 40 *ат*, в сп.) получают $CH_3CH(OCOCH_3)CH_2OH$, т. кип. 80—81°/ /11—12 *мм*, $n^{18}D$ 1,4228. Нитрованием ($HNO_3 + CH_3COOH$)

получают XVI. XV получают, исходя из $CH_3COCH_2OCOCH_3$. Изучением ИК-спектров установлено, что VIII, полученный действием N_2O_4 на II, содержит 20% XIV и 80% $CH_3CHONO_2CH_2OH$. Е. Караулова

15244. Синтезы на основе левулиновой кислоты. I. Синтез метилкетонов по реакции Кольбе. II. Синтезы кетокислот по реакции Кольбе. Мотоки, Одака (レブリン酸よりの合成的研究. 第1報. コルベ反應によるメチルケトンの合成. 第2報. コルベ反應によるケト酸の合成. 元木信一, 尾高堯俊), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 8, 930—933; 1956, 77, № 1, 163—164 (япон.)

I. Электролиз левулиновой к-ты (I) в кислой среде приводит к октандиону-2,7 (II). При проведении совместного электролиза Na-солей I и жирных к-т (уксусной, пропионовой, масляной, валериановой (III), капроновой, изовалериановой, каприловой, каприновой (IV), лауриновой) образуются соответствующие метилалкилкетоны. Р-р 10 *г* I в 150 *мл* 25%-ной H_2SO_4 подвергают электролизу (0,3 *а/см*^{2}) в течение 4 час. при 25°, извлекают эфиром, разгонкой выделяют II, выход 66%, т. кип. 185—187°. Смесь 0,2 моля I и 0,20 моля III в 100 *мл* 30%-ного метанольного CH_3ONa подвергают электролизу (0,4 *а/см*^{2}) при 30—35°, разбавляют водой, извлекают петр. эфиром, разгонкой выделяют метилгексилкетон, выход 35%, т. кип. 173°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 58°, побочно образуется C_8H_{18}. Аналогично получены (даны соотношения I: к-та, метилкетон, выход в %, т. кип. в °С, т. пл. ДНФ в °С, побочные продукты) 1:3, метилпропилкетон, 20, 102, 141, II; 1 : 6, метиламилкетон, 62, 151, 74; II и C_6H_{14}; 1 : 1, метил-*н*-бутилкетон, 20, 127, 106, II; 1 : 1, $CH_3CO(CH_2)_3CH(CH_3)_2$,—, 171, 58, II и C_8H_{18}; 1 : 2, метил-*н*-гептилкетон, 42, 74/10 *мм*; 56, II и $C_{10}H_{22}$; 1 : 1, метил-*н*-нонилкетон, 31, 106/12 *мм*, 63; II. 0,12 моля I и 0,06 моля IV в 150 *мл* 30%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH электролизуют, как описано выше, получают метил-*н*-ундецилкетон, выход 24%, т. кип. 160°/16 *мм*; ДНФ, т. пл. 69°; аналогично получен $CH_3CO(CH_2)_{12}CH_3$, выход 20%, т. кип. 224°/10 *мм*; в обоих случаях побочно получен II. При проведении электролиза I в 30%-ном CH_3ONa образуется II с выходом 70%, т. кип. 114°/10 *мм*; ДНФ, т. пл. 219°; одновременно получен метилпропилкетон и CH_3COOH.

II. По способу Кольбе совместным электролизом (плотность тока 0,4 *а/см*^{2}) Na-соли I и $CH_3OOC(CH_2)_n$-COONa (n = 2,4 или 8), соотношение 2 : 1, по методике, описанной ранее (см. сообщение I), получены (даны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона свободной к-ты в °С): $CH_3CO(CH_2)_4COOCH_3$, 25—30, —, —, 87—89; $CH_3CO(CH_2)_6COOCH_3$, 20, 104/3, 92,5—93,5, 86—87; $CH_3CO(CH_2)_{10}COOCH_3$, 12, 185—186/15, 75—76, —; побочно образуется II. Л. Яновская

15245. Синтез алкилгидразинов. I. Реакция алюмогидрида лития с моно- и диацилгидразинами. Хинман (The synthesis of alkylhydrazines. I. The reaction of lithium aluminum hydride with mono- and diacylhydrazines. Hinman Richard L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1645—1649 (англ.)

Алкилгидразины получают восстановлением моно- и диацилгидразинов $LiAlH_4$ (I) в кипящем эфире (II) или тетрагидрофуране (III). Соединения типа 1,2-диацил-1,2-диметилгидразина, не имеющие у азота свободных атомов Н, восстанавливаются в тетраалкилгидразины за 2—4 часа. 1,2-диацилгидразины (кроме 1,2-дикарбэтоксигидразина (IV)) и моноацилгидразины $RCONHN(CH_3)_2$ восстанавливаются значительно медленнее. Восстановлением, 1,2-дибензоил-1,2-диметилгидразина (V) получены 1,2-дибензил-1,2-диметилгидразин (VI) (40%), 1-бензил-1,2-диметилгидразин (8%) и $C_6H_5CH_2OH$. Смесь 5 *г* 1,2-диметилгидразина (VII), 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (VIII) кипятят 10 мин., р-р выливают в 200 *мл* ледяной воды, нейтрализуют Na_2CO_3, извлекают $CHCl_3$ 1,2-диацетил-1,2-диметилгидразин (IX), выход 60%, т. пл. 61—62° (из этилацетата-петр. эф.). К р-ру 0,33 моля 1,1-диметилгидразина (X) в 50 *мл* C_6H_6 добавляют 41 *г* VIII за 15 мин. при 0°, кипятят 15 мин., выход 1-ацетил-2,2-диметилгидразина (XI) 62%, т. кип. 98—99°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4494. К 0,5 моля X в 50 *мл* H_2O прибавляют (3 часа, 30—35°) 0,3 моля $ClCOOC_2H_5$, 1-карбэтокси-2,2-диметилгидразин (XII) экстрагируют $CHCl_3$, выход 30%, т. кип. 83—84°/14 *мм*, йодметилат, т. пл. 150—151° (из сп.), к р-ру 0,33 моля X в 50 *мл* H_2O добавляют 0,36 моля C_6H_5COCl и р-р 0,18 моля Na_2CO_3 при $< 20°$, перемешивают 1 час, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме, остаток промывают H_2O при 18—20° и получают 12 *г* 1,1-дибензоил-2,2-диметилгидразина, т. пл. 152—153° (из 80%-ного сп.), из водн. экстрактов получают 7 *г* 1-бензоил-2,2-диметилгидразина, т. пл. 106—107° (из CCl_4). Р-р ацилгидразина в II или III по каплям добавляют к р-ру I в том же р-рителе; избыток I разлагают прибавлением 4 n-*мл* H_2O и n-*мл* 15%-ного NaOH, где n — число граммов I. Фильтрат сушат Na_2SO_4 и перегоняют. Продукт взаимодействия 0,05 моля IX, 0,07 моля I в 150 *мл* III перегоняют над BaO; выход 1,2-диэтил-1,2-диметилгидразина 57%, т. кип. 93—94°/752 *мм*, $n^{27}D$ 1,4121; пикрат, т. пл. 170—172° (из абс. *сп*.); йодметилат, т. пл. 180—181° (разл.). Выход VI из 0,033 моля V и 0,06 моля I в 150 *мл* III 40%, т. кип. 128—130°/0,8 *мм*, $n^{26}D$ 1,5538; йодметилат, т. пл. 156—157° (из абс. сп.). 0,03 моля 1,2-диацетилгидразина добавляют к 0,08 моля I в 150 *мл* III, обрабатывают, как описано выше, фильтрат подкисляют 10 *мл* конц. HCl, осадок после выпаривания растворяют в 10 *мл* горячего абс. спирта + 1 *мл* HCl-к-ты, охлаждают до 20°, добавляют 5 *мл* II, при 0° получают дихлоргидрат 1,2-диэтилгидразина (выход 26%, т. пл. 164—165°), который (0,17 *г*) при кипячении 1 час с 0,15 *г* фталевого ангидрида и 0,5 *г* CH_3COONa в 10 *мл* 50% CH_3COOH дал 2,3-диэтилфталазиндион-1,4, т. пл. 156—157° (из воды). Смесь 0,23 моля IV, 150 *мл* III, 0,75 моля I кипятят 70 час., избыток I разлагают водой, осадок растворяют в 20%-ной HCl, водн. слой упаривают в вакууме до 150 *мл* и приливают к горячему р-ру 220 *г* NaOH в 120 *мл* H_2O; смесь перегоняют, р-р дистиллата в 50 *мл* конц. HCl выпаривают досуха в вакууме, получают дихлоргидрат VII, выход 72%, т. пл. 164—166°. Сырой продукт взаимодействия 0,1 моля XI и 0,12 моля I в 100 *мл* II, после 18 час. кипячения перегоняют над BaO, получают 1-этил-2,2-диметилгидразин, выход 35%, т. кип. 74—75°/754 *мм*; пикрат, т. пл. 93—94°; йодметилат, т. пл. 155—156° (из абс. сп.). Из 0,13 моля XII, 0,25 моля I в 300 *мл* II получают 1,2,2-триметилгидразин, т. кип. 62—63°/753 *мм*, $n^{24}D$ 1,4035. 1,2-дибензоилгидразин, 1,2—диформилгидразин и 1-бензоил-2,2,-диметилгидразин не восстанавливаются I. Е. Домнина

15246. Сравнение Ni- и Co-катализаторов Ренея при гидрировании оксимов. Рив, Кристиан (A comparison of raney nickel and raney cobalt catalysts for the hydrogenation of oximes. Reeve Wilkins, Christian Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 860—861 (англ.)

На примере гидрирования 6 оксимов проведено исследование каталитич. активности Co- (I) и Ni- (II) катализаторов Ренея. В обоих случаях оксимы с хорошими выходами восстанавливаются в первичные амины высокой степени чистоты. В качестве р-рителя применялись спирт с безводн. NH_3 (III) и без III, диоксан

с III и без III. Гидрирование над II проводится в присутствии III, р-цию над I можно иногда вести и без III. Катализаторы приготавливались по методике Адкинса и Биллика (J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 698). Возраст катализаторов от нескольких дней до 3 месяцев. Абс. спирт взбалтывают с II при 125° 2 часа и перегоняют над CaO. Диоксан перегоняют над Na и используют среднюю часть дистиллата. Аммиачные р-рители приготавливают пропусканием NH_3-газа через охлажд. р-ритель в течение нескольких часов. 25—30 *г* оксима гидрируют в 100 *мл* р-рителя в присутствии $\sim$2 *г* I или II при 200—220 *ат* и 85—125°. Лучшие результаты получены в следующих условиях (указаны оксим, катализатор, р-ритель, выход аминов в %, т. кип. амина в °C, % первичного амина, % вторичного и третичного аминов): *н*-$C_3H_7CH = NOH$, **II**, C_2H_5OH + 3% **III**, 97, 79—83, 95, 5; $C_6H_5CH = NOH$, **I**, C_2H_5OH с 3% **III**, 91, 89—98/15 *мм*, 97,0; 2-фуральдоксим, **II**, C_2H_5OH с 3% **III**, 51, 145—150, 96, 1; $C_2H_5C(CH_3) = NOH$, **I**, диоксан, 96, 64—68, 97, 4; *трет*-$C_4H_9C(CH_3) = NOH$, **II**, C_2H_5OH с 3% **III**, 63, 103—106, 99, 0; $C_6H_5C(CH_3) = NOH$, **II**, диоксан, 95, 74—78/10 *мм*, 96, 2.

Л. Казицына

15247. Анодные синтезы. Часть XIV. Использование ацетиленовых соединений. Новый синтез олеиновой кислоты. Бейкер, Линстед, Уидон (Anodic syntheses. Part XIV. The use of acetylenic components. A new synthesis of oleic acid. Baker B. W., Linstead R. P., Weedon B. C. L.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2218—2227 (англ.)

Ацетиленовые соединения — стеароловая к-та (I), монометиловый эфир додецин-6-диовой-1,12 к-ты (II), монометиловый эфир децин-5-диовой-1,10 к-ты (III), пентадецин-6-овая-1 к-та (IV) и тетрадецин-5-овая-1 к-та (V) успешно использованы в качестве исходных в-в для электролитич. получения ненасыщ. длинноцепочных к-т взаимодействием на аноде монокарбоновой к-ты с полуэфиром дикарбоновой к-ты (с последующим гидролизом продукта р-ции). Таким путем получены: докозин-13-овая-1 к-та (VI) (из I и монометилового эфира адипиновой к-ты (VII), (IV (из C_4H_9COOH и II), V (из капроновой к-ты и III) и I (из IV и монометилового эфира глутаровой к-ты (VIII), либо из V и VII). Восстановлением I над Pb-Pt/$CaCO_3$ получена олеиновая к-та (IX), содержащая не более 5% примеси *транс*-соединения. Аналогично VI превращена в эруковую к-ту (X). 10 *г* I и 17,2 *г* VII подвергли электролизу в 60 *мл* CH_3OH по методике, описанной ранее (РЖХим, 1955, 5540), при 0,8—1 *а*; к концу р-ции добавили 5,7 *г* VII. Отделили образовавшийся тетратриаконтадиин-9,25, выход 8%, т. пл. 47,5—48° (из CH_3OH-петр. эф.), метанольный р-р упарили, остаток извлекли эфиром, из экстракта, промытого щелочью, перегонкой выделили фракцию 130—167°/0,02 *мм*, при подкислении ее и высококипящего остатка образовывалась VI, выход 28%, т. пл. 57,5—58° (из петр. эф.). Гидрированием VI над Pt (из PtO_2) получена докозановая к-та, т. пл. 79,5—80°. В процессе получения II найдено, что дихлордецин (XI), полученный из 6-хлоргексина-1 и 1-хлор-4-бромбутана, содержит хлордодекадиин; поэтому при превращении XI в 1,10-динитрилодецин-5 (XII) и последующем омылении XII (96 *г*) образуется смесь додецин-6-диовой-1,12 к-ты (75 *г*) и тридекадиин-6,12-овой-1 к-ты (XIII) (11,4 *г*), т. пл. 39—40° (из петр. эф.). Гидрирование XIII над Pt (из PtO_2) приводит к тридекановой к-те, т. пл. 41—42° (из водн. CH_3OH); *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 71,5—72°. XIII при нагревании с KOH (1 час, 160°) в гликоле изомеризуется в тридекадиин-6,11-овую-1 к-ту, выход 30%, т. пл. 36—36,5° (из петр. эф.). При гидролизе XII с помощью HCl в CH_3OH образуется 6-хлордодецен-6-диовая к-та, т. пл. 64—65° (из водн. CH_3OH), которая при гидрировании над Pt (из PtO_2) дает додекандиовую к-ту, т. пл. 126—127,5° (из водн. CH_3OH). Для получения III $NaNH_2$ (из 28,6 *г* Na и 1 *л* NH_3) прибавляли к 133 *г* 1-хлорпентина-4 в 1 *л* NH_3, через 20 мин. добавили 208,5 *г* 1-бром-3-хлорпропана за 2,5 часа, оставили на 12 час. и выделили 1,8-дихлороктин-4 (XIV), выход 19%, т. кип. 111—114°/10 *мм*. 41 *г* XIV и 85 *г* NaJ кипятили 22 часа в 600 *мл* сухого ацетона, выделили 73 *г* неочищ. 1,8-дийодоктина-4, который далее кипятили 47 час. с 40 *г* KCN в 190 *мл* ацетона и 85 *мл* воды, упарили, извлекли эфиром 1,8—динитрилооктин-4, выход 55%, т. кип. 97—125°/0,3 *мм*. Последний (18,6 *г*) кипятили 95 час. с 26 *г* KOH в 225 *мл* воды и 120 *мл* спирта, подкислили, извлекли эфиром в экстракторе децин-5-диовую-1,10 к-ту (XV), выход 43%, т. пл. 109—110° (из бзл.). При кипячении 4 *г* XV, 5 *мл* абс. CH_3OH, 10 *мл* C_6H_6 и 0,6 *мл* конц. H_2SO_4 (24 часа) образуется диметиловый эфир XV, выход 79%, т. кип. 113—119°/0,5 *мм*. 3,3 *г* этого эфира нагревали с 5 *г* XV, 1 *мл* (*н*-$C_4H_9)_2O$ и 0,5 *мл* конц. HCl 15 мин. при 160°, добавили при 130° 1 *мл* CH_3OH и нагревали 4,5 часа (через 2,5 часа вводили еще 0,33 *мл* CH_3OH), выделяли 3,3 *г* III, т. кип. 132—142°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4682—1,4703. Электролизом 12,2 *г* C_4H_9COOH и 9,6 *г* II в 60 *мл* CH_3OH (1,2—1,4 *а*) получали докозадиин-6,16-диовую к-ту, выход 5—9%, т. пл. 103—103,5° (из водн. CH_3OH), и IV, выход 25%, т. пл. 25—25,5° (из сп., при 0°) (их разделили, растворив IV в петр. эф.); кроме того, перегонкой выделена смесь метиловых эфиров состава C_{12}. При электролизе 10 *г* капроновой к-ты и 6,2 *г* III в 40 *мл* CH_3OH (1,4—1,5 *а*) образуются октадекадиин-5,13-диовая к-та, выход 6%, т. пл. 102—104° (из водн. CH_3OH), и V, выход 27%, т. пл. 33—34° (из водн. сп., 1 : 3). Гидрированием V над Pt (из PtO_2) получена миристиновая к-та. 6,4 *г* IV и 10 *г* VIII подвергли электролизу в 30 *мл* CH_3OH (0,6—0,7 *а*); при уменьшении тока добавили еще 3,35 *г* VIII, с помощью петр. эфира разделили пробковую к-ту (XVI) (2,6 *г*) и I, выход 6%, последнюю перегнали и очистили через Li-соль. При электролизе 1,55 *г* V и 3,3 *г* VII в 16 *см* CH_3OH (1,5—1,6 *а*) получали I, т. пл. 45,5—46,5° (из водн. сп.), и XVI (выходы 24 и 38%). Гидрирование I над Pt (из PtO_2) приводит к стеариновой к-те (XVII). Pb-Pt/$CaCO_3$ в смеси с 1,2 *г* хинолина в 10 *мл* этилацетата насытили H_2 и добавили 3 *г* I в 60 *мл* этилацетата; после поглощения 1 моля H_2 р-ция сильно замедлилась; из фильтрата, после подкисления, выделили IX с выходом 78%. В продуктах р-ции содержится лишь 5% *транс*-олефина, I и XVII не найдены. При гидрировании в отсутствие хинолина образуется XVII. При гидрировании 2,2 *г* VI в 80 *мл* этилацетата над 2,2 *г* Pb-Pt/$CaCO_3$ в присутствии 0,88 *г* хинолина получили X с выходом 88%. Сообщение XIII см. РЖХим, 1955, 54998).

А. Файнзильберг

15248. О реакции ненасыщенных соединений с водой. Сообщение I. Предварительные опыты с жирными кислотами льняного и лимонного масел. Шауэнштейн, Гольд, Пибус. II. Опыты с чистейшей 9,12-линолевой кислотой. Шауэнштейн, Бихеллер. (Über die Reaktion ungesättigter Verbindungen mit dem Wasser. I. Mitteilung: Orientierende Vorversuche mit Leinölfettsäuren und Oleum Citri. Schauenstein E., Gold O., Pibus B. 2. Versuche mit reinster 9.12-Linolsäure. Schauenstein E., Biheller J. H.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 144—157, 158—163 (нем.)

I. С целью выяснения причины растворимости ненасыщ. жирных к-т (НК) в воде изучено взаимодействие линолевой (I) и линоленовой к-т (II) с водой. Смесь жирных к-т, выделенных из льняного масла, (содержит 22—59% I и 21—45% II, наряду с насыщ. к-тами) об-

рабатывали водой (бидистиллат) в соотношении 1 : 100, фильтровали, центрифугировали, полученный прозрачный р-р (pH 3,5—4,5), судя по УФ-спектру, содержал НК, имеющие сопряженные двойные связи. Р-р упаривали в вакууме при 40—50°, остаток (выход 5%) содержал не менее 80% жирных оксикислот. На основании полученных результатов сделан вывод, что НК, в особенности с сопряженными двойными связями, при контакте с водой гидратируются с образованием растворимых оксикислот (ОК); кроме того, в р-р частично переходят и сами НК в результате того, что либо на на поверхности мельчайших частичек НК происходит гидратация, либо возникает комплекс между НК и ОК, либо, наконец, происходит образование ненасыщ. ОК. Аналогичные результаты получены при изучении взаимодействия ненасыщ. кетосоединения—цитраля—с водой. В этом случае, наряду с приведенными выше объяснениями, не исключено образование гидрата. Сходное явление наблюдается также при контакте воды с липоидами крови.

II. Результаты, полученные ранее при изучении взаимодействия смеси НК с водой (см. сообщение *I*), подтверждены на чистейшем препарате 9,12-линолевой к-ты (III). При обработке III 50—100-кратным колвом воды (бидистиллата) в р-р переходит ненасыщ. соединение, обладающее сопряженными двойными связями и ОК, образующаяся в результате прямой гидратации III. Кол-во в-в, переходящих в р-р, составляет 1%, но увеличивается до 3—4% при 10-кратном повторении операции. Среди растворенных в-в отсутствуют жирные к-ты с изолированными двойными связями; этот факт подтверждает, что решающая роль в р-ции с водой принадлежит к-там, имеющим сопряженные двойные связи. А. Файнзильберг

15249. Конфигурация изомерных 9,10-диоксиоктадекановых кислот. Мак-Ги, Росс, Полтон (The configuration of the isomeric 9 : 10-dihydroxyoctadecanoic acids. McGhie J. F., Ross W. A. Polton D. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 17, 353—354 (англ.)

Существующее мнение, что из двух изомерных 9,10-диоксиоктадекановых к-т изомеру с т. пл. 95° (I) соответствует *трео*-форма, а изомеру с т. пл. 132° (II) — *эритро*-форма, подтверждено косвенным методом. Рацемат I был разложен на антиподы фракционной кристаллизацией соли бруцина из водн. ацетона. Разложением солей антиподов получены к-ты с т. пл. 99,5° $[\alpha] D + 23{,}5°$ (c 5,01; CH_3OH) (+I) и $[\alpha] D - 23{,}7°$ (c 5,03; CH_3OH) (—I). Метиловые эфиры +I и —I, т. пл. 62° $[\alpha] D \pm 22{,}5°$ (c 2,81; CH_3OH). Восстановление эфиров дает октантриолы 1,9,10, т. пл. 91°, $[\alpha] D \pm 25{,}5°$ (c 2,79; CH_3OH). Для выделения антиподов II проведено окисление +I N-бромсукцинимидом. Разделение смеси 9-окси-10-кето- и 10-окси-9-кето-октадекановых к-т было достигнуто через их семикарбазоны (King, J. Chem. Soc., 1936, 1788), в результате разделения один из изомеров получается в достаточно чистом состоянии. Восстановление этого изомера ($NaBH_4$) дает смесь исходной +I и одного из антиподов II (III). Смесь обрабатывают эфиром и перекристаллизовывают из CH_3OH. Оптич. чистота регенерированной +I соответствует 95%, откуда следует, что проведенное превращение не сопровождается заметной рацемизацией +I; т. пл. III 133°, $[\alpha] D$ 0,01° (c 1,16; CH_3OH), откуда можно сделать вывод, что уд. вращение высокоплавкого изомера должно быть очень мало. Близость значений уд. вращений +I, —I, их метиловых эфиров и полученных из них триолов показывает, что во всех трех случаях влияние радикалов $CH_3(CH_2)_7$— и —$(CH_2)_7COOH$ на оптич. активность приблизительно одинаково, отсюда следует, что по строению одна из к-т близка к *мезо*-форме и должна обладать очень малой оптич. активностью. На основании своих наблюдений и рассуждений авторы приходят к выводу, что I действительно соответствует *трео*-конфигурация, а II—*эритро*-конфигурация. Получить соли II с стрихнином, бруцином, цинхонином, цинхонидином, хинином, хинидином, (—)- 1-фенилэтиламином не удалось. Б. Мерков

15250. Этиловые эфиры 6-кето-8-алкоксиоктановых кислот. Старкер, Косулич, Смит (Ethyl 6-oxo-8-alkoxyoctanoates. Starker L. N., Cosulich D. B., Smith J. M., Jr) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2534—2536 (англ.)

Разработаны 3 метода синтеза соединений общей ф-лы $ROCH_2CH_2CO(CH_2)_4COOR'$ (I) и их производных. К катализатору, приготовленному нагреванием (5 мин.) смеси 0,25 *г* красной HgO, 0,25 *мл* эфирата BF_3 и 2 *мл* абс. CH_3OH, добавляют при охлаждении 10 *мл* ROH и 0,135 моля $CH_2 = CHCO(CH_2)_4COOC_2H_5$ (Bullock M. W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3455) в 30 *мл* ROH, после начала спада т-ры нагревают 30 мин. — 3 часа, оставляют на 11 дней, нейтрализуют безводн. K_2CO_3 или спирт. CH_3ONa, получают I ($R' = C_2H_5$) (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С, $n^t D$ (в скобках t в °С): CH_3 (Ia), 62 (при использовании в качестве катализатора n-$CH_3C_6H_4SO_3H$, выход 44%), 103—108/2 *мм*, 1,4400 (25); C_2H_5, 55, 108/0,45 *мм*, 1,4370 (26); n-C_4H_9, 39, 135—136/0,55 *мм*, 1,4390 (31); $C_6H_5CH_2$, 5, 146—147/0,6 *мм*, 1,4940 (25). К смеси 0,5 моля $C_2H_5OCH_2CH_2CHO$ и 0,5 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ добавляют при 80—85° за 2 часа при перемешивании 0,1 моля $CH_2 = CHCH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (РЖХим, 1954, 10439), через 2 и через 4 часа добавляют по 0,5 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$, нагревают всего 26 час., после охлаждения промывают водой и 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, растворяют в эфире, получают $C_2H_5OCH_2CH_2CO(CH_2)_3$-$CH(COOC_2H_5)_2$, выход 14%, т. кип. 127—132°/13—14 *мм*, $n^{26}D$ 1,4468. К 0,18 моля Na в 370 *мл* абс. эфира постепенно добавляют 0,18 моля $CH_3OCH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (II), оставляют на 12 час., кипятят 4 часа, после охлаждения добавляют за 25 мин. 0,18 моля $ClCO(CH_2)_4COOC_2H_5$ (III), перемешивают 2,5 часа, добавляют 150 *мл* воды, водн. слой извлекают эфиром, получают $C_2H_5OOC(CH_2)_4COC(COOR)_2CH_2OCH_3$ (IV) ($R = C_2H_5$), выход 63%, т. кип. 144—148°/0,15 *мм*, n^{25} D 1,4457, при попытках гидролиза разлагается с выделением CO_2. 0,1 моля Na в 100 *мл* абс. C_6H_6 и 0,1 моля II в 60 *мл* абс. C_6H_6 перемешивают 12 час., добавляют 0,2 моля $C_6H_5CH_2OH$ (очистка см. Bowman R. E., J. Chem. Soc., 1950, 325), отгоняют на колонке до 78,8° (флегмовое число 5 : 1), к остатку после охлаждения добавляют постепенно 0,097 моля III в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 30 мин., охлажд. смесь выливают в воду со льдом, содержащую следы H_2SO_4; извлекают бензолом, отгоняют р-ритель, нагревают 90 мин. до 80°/0,23 *мм*, получают неочищ. IV ($R' = C_6H_5CH_2$), выход 41,9 *г*. Растворяют IV ($R = C_6H_5CH_2$) в 150 *мл* абс. спирта, перемешивают 1 час с 4 *г* скелетного Ni, фильтруют, гидрируют над 10%-ным Pd/C при 30°, после удаления катализатора р-р кипятят, упаривают, остаток (26 *г*) растворяют в эфире, извлекают насыщ., р-ром $NaHCO_3$; получают 11,8 *г* разлагающегося при перегонке в-ва, вероятно, Ia; вытяжку подкисляют разб. HCl до pH ≈ 2—3, выделенное масло извлекают эфиром, при разгонке получают I ($R = CH_3$, $R' = H$), выход 2,2 *г*, т. кип. 125—129,5°/1,3 *мм*. К 0,023 моля Ia в 25 *мл* абс. CH_3OH восстанавливают 0,011 моля $NaBH_4$, получают $C_2H_5OOC(CH_2)_4CHOHCH_2$-$CH_2OCH_3$, выход 42%, т. кип. 153—160°/13 *мм*, n^{25} D 1,4435. Т. Амбруш

15251. Синтезы гидроксилированных алифатических соединений с длинными разветвленными цепями. Эйснер, Полонский, Ледерер (Synthèses de substances aliphatiques à longues chaînes,

ramifiées et hydroxylées. Eisner U., m-lle, Polonsky J., M-me, Lederer E.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 212—218 (франц.)

Описан синтез замещ, катонов (I—III), γ-лактонов (IV, V), амидов (VI—VIII) и β-оксиаминов (IX, X).

$CH_3(CH_2)_{14}CH(OCOCH_3)CH(C_{14}H_{29})COR$ I, II

I $R = C(C_{16}H_{33})(COOC_2H_5)_2$, II $R = CH(C_{16}H_{33})COOC_2H_5$

$CH_3(CH_2)_{14}CH = C(C_{14}H_{29})COCH_2C_{16}H_{33}$ III

$CH_3(CH_2)_{14}CHCH(C_{14}H_{29})CH_2COO$ IV

$CH_3(CH_2)_{20}CHCH(C_{20}H_{41})CH_2COO$ V

$CH_3(CH_2)_6CH(OCOCH_3)CH(C_6H_{13})CONH_2$ VI

$CH_3(CH_2)_6CH(OCOCH_3)CH(C_6H_{13})CON(CH_3)_2$ VII

$CH_3(CH_2)_{20}CH(OCOCH_3)CH(C_{20}H_{41})CONH_2$ VIII

$CH_3(CH_2)_6CH(OH)CH(C_6H_{13})CH_2NH_2$ IX

$CH_3(CH_2)_6CH(OH)CH(C_6H_{13})CH_2N(CH_3)_2$ X

5,6 *г* $C_{16}H_{33}CH(COOC_2H_5)_2$ в 50 *мл* безводн. C_6H_6 смешивали с 330 *мг* порошкообразного Na, оставляли на 16 час. при ~20°, добавляли р-р 7,8 *г* $CH_3(CH_2)_{14}CH(OCOCH_3)CH(C_{14}H_{29})COCl$ (XI) в 50 *мл* C_6H_6, нагревали 24 часа при 60—70°, добавляли 5%-ную H_2SO_4 и получали I, т. пл. 33—35° (из ацетона, после хроматографирования на смеси $MgSiO_3$ + целит; 2 : 1). При кипячении I с 1%-ным р-ром KOH в CH_3OH в присутствии диоксана (4 часа), подкислении, экстрагировании эфиром и хроматографировании на глиноземе получены III, т. пл. 45° (из ацетона), λмакс 230 *мμ*; $CH_3(CH_2)_{14}CH(OH)CHC_{14}H_{29}COOCH_3$, т. пл. 65° (из ацетона-CH_3OH) и $CH_3(CH_2)_{14}CH{=}C(C_{14}H_{29})COOCH_3$, т. пл. 39°. При восстановлении р-ра 200 *мг* III в 5 *мл* диоксана 100 *мг* $LiAlH_4$ (кипячение 3 часа) получен $CH_3(CH_2)_{14}CH{=}C)C_{14}H_{29})CH_2C_{17}H_{35}$, выход 40%, т. пл. 35—36° (из ацетона). При ацидолизе I C_2H_5COOH в присутствии незначительного кол-ва H_2SO_4 образуется смесь продуктов, из которой был выделен III. Опыты по восстановлению I над $NaBH_4$, PtO_2 или изопропилатом алюминия не привели к превращению I в $CH_3(CH_2)_{14}CH(OCOCH_3)CH(C_{14}H_{29})CH(OH)C(C_{16}H_{33})(COOC_2H_5)_2$ (XII). Смесь из 13,4 *г* этилового эфира цетилмалоновой к-ты в 5 *мл* C_6H_6, 5 *мл* дигидропирана (следы β-нафталин- и *n*-толуолсульфоновых к-т и H_2SO_4) выдерживали 1 час, нейтрализовали твердым KOH, декантировали, отгоняли р-рители, добавляли 10 *мл* C_6H_6, встряхивали в течение 16 час. с 0,22 *г* Na и добавляли 4,75 *г* XI, через ~16 час. добавляли 3 *мл* лед. CH_3COOH, нагревали 5 час., хроматографировали на смеси $MgSiO_3$ + целит (5 : 3) и выделяли 2,1 *г* II, n_D^{20} 1,4645. Восстановлением II при помощи $NaBH_4$ также удалось получить XII; при омылении II получен III. При попытке синтезировать β-алкил-γ-оксикислоты были получены γ-лактоны. Смесь эфир. р-ров II и CH_2N_2 оставляли на ночь, отгоняли эфир, добавляли абс. спирт, нагревали 7 час., добавляя порциями AgO; после фильтрования добавляли 1 *г* KOH и кипятили р-р (8 час.), получили IV, т. пл. 40° (из ацетона - CH_3OH). При взаимодействии CH_2N_2 с $CH_3(CH_2)_{20}CH(OCOCH_3)CH(C_{20}H_{41})COCl$ (XIII) получен V, т. пл. 65—66° (из ацетона); восстановлением V при помощи $LiAlH_4$ получен γ-гликоль $CH_3(CH_2)_{20}CH(OH)CH(C_{20}H_{41})CH_2CH_2OH$, т. пл. 60—62°; при обработке его $SOCl_2$ получен $CH_3(CH_2)_{20}CHCH(C_{20}H_{41})CH_2CH_2OSOO$, т. пл. 44—45°. Пропусканием сухого NH_3 в бензольный р-р $CH_3(CH_2)_6CH(OCOCH_3)CH(C_6H_{13})COCl$ (XIV) был синтезирован VI, т. пл. 92—93° (из эф.-петр. эф.), т. кип. 120°/0,1 *мм*; при восстановлении VI $LiAlH_4$ в диоксане при 80—120° получен IX, т. пл. 120°/0,03 *мм*, n_D^{17} 1,4627. Взаимодействием XIV с $(CH_3)_2NH$ синтезирован VII. Востановлением $LiAlH_4$ VII был превращен в X, т. кип. 134°/0,04 *мм*, n_D^{22} 1,4537, d_4^{22} 0,8431. Взаимодействием XIII с NH_3 получен VIII, т. пл. 95—98° (из бзл. и затем сп.). Предыдущее сообщение, см. РЖХим, 1957, 11884. Г. Марголина

15252. Синтез изомерных стеаратов пропиленгликоля. Какэми, Кусуда, Мории (Propylene Glycol Stearate の異性體の合成, 掛見喜一郎, 楠田多樹, 森井了平), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 1, 108—109 (япон.; рез. англ.)

Из соответствующих бромпропанолов были получены 3 изомера моностеаратов и 2 изомера дистеаратов пропандиола. Приведены в-во ($R = C_{17}H_{35}CO$), его т. пл. в °С: $CH_3CH(OH)CH_2OR$, 41,5; $CH_3CH(OR)CH_2OH$, 44,0; $RO(CH_2)_3OH$, 51,0; $CH_3CH(OR)CH_2OR$, 59,0; $RO(CH_2)_3OR$, 61,5. Г. Крупина

15253. Алкилирование α-замещенных ацетоуксусных эфиров. Маршалл, Каннон (Alkylation of α-substituted acetoacetic esters. Marshall Frederick J., Cannon William N.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 245—247 (англ.)

Разработана методика получения α-алкил-α-арил- (или α, α-диалкил)-ацетоуксусных эфиров с применением в качестве металлирующего агента Na-песка в диоксане (А) или NaH в бензоле с $HCON(CH_3)_2$ (Б). α-(*n*-Хлорфенил)-ацетоуксусный эфир не удалось получить ни р-цией алкилирования, ни этанолизом α-(*n*-хлорфенил)-ацетилацетонитрила (I), при котором образуется только О-этиловый эфир I (II). Исследование ИК- и УФ-спектров показало, что α-метил-, α-этил- и α-(*o*-хлорфенил)-ацетоуксусный эфиры содержат 5—10% О-алкильного производного, в то время как в α-фенил-α-метилацетоуксусном эфире енольной формы не обнаружено. К взвеси 1,1 моля NaH в 375 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 375 *мл* C_6H_6 прибавляют при 5—10° 1,1 моля α-фенилацетоуксусного эфира (получен этанолизом $CH_3COCH(C_6H_5)CN$), через 20 мин. добавляют 1,2 моля CH_3J, нагревают при 50° ~3 час.; прибавляют 20 *мл* C_2H_5OH и 300 *мл* воды. Из бензольного слоя выделяют 77% α-метил-α-фенилацетоуксусного эфира (III), т. кип. 125—129°/3—5 *мм*, 112°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5024—1,5028. Выход III по методу А (кипячение смеси 48 час.) 51%. Получены по методу Б $CH_3COC(RR')COOC_2H_5$ (указаны R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): C_2H_5, C_6H_5, 69, 124—126/2,5, 1,5115; $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, 80, 141/0,5, 1,5483; CH_3, *o*-ClC_6H_4, 57, 146—147/3,5, 1,5218; C_2H_5, *o*-ClC_6H_4, 55, 142—146/3, 1,5263; CH_3, CH_3, 75, 180—184/760, 1,4162; C_2H_5, C_2H_5, 70, 210—213/760, 1,4300; CH_3, C_2H_5, 72, 196—199/760, 1,4229; C_2H_5, $CH_2{=}CHCH_2$, 93, 116—118/23, 1,4438. Не удалось получить $CH_3COC(C_6H_{11})(C_6H_5)COOC_2H_5$/1 моль I в 400 *мл* абс. спирта насыщают HCl (газом) 8,5 часа, фильтруют при 0°, осадок нагревают (7 час., 100°) со 100 *г* конц. H_2SO_4-3 *л* воды, получают 102,5 *г* II, т. пл. 116,5—117° (из CH_3OH). Этанолизом $CH_3COCH(C_6H_4Cl$-*o*$)CN$ (получен по ранее описанному методу (Russell Hitchings, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3763, выход 32%, т. кип. 120—126°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5560) получен $CH_3COCH(C_6H_4Cl$-*o*$)$ $COOC_2H_5$, выход 49%, т. кип. 105—107/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5305. Л. Казицына

15254. Реакция жиров с кислородом. XVI. Зависимость количества гидроперекиси и перекиси от общего количества O_2, абсорбированного при аутоокислении метилолеата. Сондерс, Риччути, Суэрн. **XVII. Некоторые данные о вторичных продуктах аутоокисления метилолеата.** Колман, Найт, Суэрн. **XVIII. Каталитическое гидрирование аутоокисленных метилолеата и олеиновой кислоты. Синтез монооксистеариновых кислот.** Колман, Суэрн (Reactions of fatty materials with oxygen.

XVI. Relation of hydroperoxide and chemical peroxide content to total oxygen absorbed in autoxidation of methyl oleate. Saunders D. H., Ricciuti Constantine, Swern Daniel. XVII. Some observations on the secondary products of autoxidation of methyl oleate. Coleman Joseph E., Knight H. B., Swern Daniel. XVIII. Catalytic hydrogenation of autoxidized methyl oleate and oleic acid. Preparation of monohydroxystearic acids. Coleman Joseph E., Swern Daniel), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 2, 79—83, № 3, 135—137, № 4, 221—224 (англ.)

XVI. Метилолеат (I) подвергали аутоокислению при 100°, 80° и 60°. Кол-во перекиси (П) определяли йодометрич. методом, кол-во гидроперекиси (ГП) — полярографич. Зависимость кол-ва П (y_c) от кол-ва абсорбированного O_2 (x) выражается ур-нием $y_c = 1{,}09x^{0,36}$, которое справедливо для первых 150 ммолей (15%) O_2, абсорбированного 1 молем **I**. Аналогично для кол-ва ГП (y_h) для первых 150 ммолей O_2, абсорбированного при 80 и 100°, зависимость выражается ур-нием $y_h = 1{,}02x^{0,936}$. Отношение ГП к П в процессе абсорбции 15—300 ммолей O_2 1 молем **I** было постоянно и равнялось в среднем 95%. Было показано, что основная часть П, образуемой при аутоокислении, состоит из ГП. Г. Крупина

XVII. С целью изучения состава и практич. использования продукты аутоокисления **I** были разделены на фракции при помощи мочевины (**II**). Аутоокисление проводили при 70—80° в темноте в токе O_2. Найдено, что при содержании в смеси продуктов окисления до 15% П последние легко отделяли при помощи **II**; в одной фракции (не включающей комплексов с **II**) содержалось до 90% П, а в другой находился неизменившийся **I**. При содержании от 15 до 35—40% П в смеси в выделенном концентрате было не более 70% П., а остаток состоял в основном из смеси **I** с окисленными продуктами. После прохождения через точку максим. содержания П (35—40%) и при наличии 30—20% их в смеси почти нет **I** и она состоит из продуктов окисления, содержащих в цепи одну функциональную группу. В этом случае отделение П при помощи **II** проходило неудовлетворительно. Вероятно, что при аутоокислении в большей части молекул **I** появляется только одна группа, содержащая кислород. Среди вторичных продуктов окисления преобладают α, β-ненасыщ. карбонильные соединения.

XVIII. При аутоокислении **I** и олеиновой к-ты образуются в основном α-метиленовые ГП, α,β-ненасыщ. карбонильные соединения, α-окиси, ненасыщ. оксисоединения, и в меньшей степени — дигидроперекиси, α,β-ненасыщ. дикарбонильные соединения, циклич. П и полимеры. При окислении до перехода через максимум содержания ГП и дальнейшем гидрировании получают смеси монооксистеариновых к-т (МК) с высоким выходом. Это позволяет синтезировать МК из дешевых жиров. При снижении содержания П при аутоокислении с максимума до 20% практически весь **I** превращается в монозамещ. продукты окисления. Гидрирование было предварительно проведено на модельных образцах: *трет*-бутилгидроперекиси, 12-кетостеариновой к-те, стеароне, *цис*-9,10-эпоксистеариновой к-те и концентрате перекиси **I**. Найдено, что Pd — $Pb/CaCO_3$ является хорошим катализатором гидрирования П, не затрагивающим двойной связи. 500 *г* **I** подвергали аутоокислению в струе O_2 при 80° в темноте до снижения содержания П с 38 (максим.) до 33% (90 час.). Гидрирование проводили с 271 *г* продуктов аутоокисления, 8 *г* активированного скелетного Ni и 2 *г* 10%-ного Pd/C в автоклаве при давлении H_2 10 *ат*. В ходе восстановления т-ра поднималась до 50°. После фильтрации и сушки смесь гидрировали вновь, добавив 5 *г* катализатора, при 10 *ат* и 150°, 5 час. После омыления продуктов 4 н. NaOH и подкисления 4 н. H_2SO_4 получены МК, выход 255 *г*, т. пл. 54—62°.

Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 22362. Г. Карпов

15255. Взаимодействие диазоуксусного эфира с хлорэтилсульфидом. Вейганд, Бестман (Über die Umsetzung von Diazoessigester mit Äthylschwefelchlorid. Weygand Friedrich, Bestmann Hans Jürgen), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1912—1913 (нем.)

К эфир. р-ру 9 *г* диазоуксусного эфира прибавляют при —60° 7,6 *г* C_2H_5SCl, оставляют на 3 часа при ~20°; перегонкой выделяют этиловый эфир 1-хлор-1-этилмеркаптоуксусной к-ты (**I**), выход 71%, т. кип. 86°/1 *мм*; 79—81°/0,3 *мм*. 50%-ным спиртом **I** омыляется в глиоксиловую к-ту (**II**), а при действии C_2H_5SH дает диэтилмеркапталь этилового эфира **II**. И. Горбачева

15256. О редуктонах. Сообщение 5. О декарбоксилировании и восстановлении 4-фенил-2,3-дикетобутиролактона. Дан, Хаут (Über Decarboxylierung und Reduktion von 4-Phenyl-2,3-diketobutyrolacton. 5. Mitteilung über Reduktone. Dahn H., Hauth H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1366—1370 (нем.)

4-Фенил-2-окситетронимид(**I**), полученный из C_6H_5CHO, глиоксаля и цианида (РЖХим, 1956, 815) дегидрируют и дезаминируют слабыми окислителями (HNO_2, $FeCl_3$, J_2) в 4-фенил-2,3-дикетобутиролактон (**II**), который при восстановлении переходит с высоким выходом в 4-фенил-2-окситетроновую к-ту (**III**). При кипячении **II** с водой выделяется CO_2 и образуется **III**. Декарбоксилирование **II** протекает с образованием фенилтриозоредуктона $C_6H_5C(OH) = C(OH)CHO$ (**IV**). Последний восстанавливает **II** в **III** и превращается в дегидроредуктон $C_6H_5COCOCHO$ (**V**), который, реагируя с водой, вновь дает CO_2. Процесс, происходящий при кипячении **II**, может быть представлен суммарным ур-нием $2\text{II} \rightarrow 2CO_2 + \text{III} + \text{V}$. Для восстановления **II** в **III** удобнее применять аскорбиновую к-ту (**VI**), а не H_2S, как это делалось ранее. Из 1,0 *г* **I**, 15 *мл* конц. р-ра $FeCl_3$ (полученного из 10 *г* $FeCl_3$, 5 *мл* 2 н. HCl и 20 *мл* воды) и 5 *мл* воды выделяют (после нагрева до 50°) 0,6 *г* **II**, т. пл. 122—124° (разл.; из смеси диоксан-бзл., 1 : 10). 500 *мг* **II** и 600 *мг* **VI** кипятят 1 час в атмосфере N_2 с 15 *мл* CH_3OH; CO_2 при этом не выделяется. Из смеси получают 375 *мг* **III**, после перекристаллизации из $CHCl_3$ — 330 *мг*, выход 86%, т. пл. 151—153° (разл.). УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 252 *мμ* (lgε 3,92; в чистом сп.). В ИК-области сильные полосы при 2,86; 3,20, 5,63, 5,85, 8,90, 11,85 μ (в CH_2Cl_2). Кипятят метанольный р-р 48 *мг* **II** и 44 *мг* **IV** 45 мин., получают 39 *мг* **III**. Р-р 5,0 *г* **II** в 100 *мл* воды кипятят 30 мин. в атмосфере CO_2, получают 0,39 *г* **III**, выход 20%. Образование **III** при декарбоксилировании контролируют титрованием 0,1 н. р-ром J_2 с индикатором тиоденом. Декарбоксилирование идет как р-ция первого порядка; без р-рителя идет в 100 раз медленнее. Сообщение 4, см. РЖХим, 1956, 817. Б. Мерков

15257. Получение ρ-окси-γ-лактонов. Сообщение 2. Дангян, Аракелян (*δ-օքսի-γ-լակտոնների ստացումը (2-րդ հաղորդում), Դանղյան Մ. Տ., Առաքելյան Ս. Վ.*), Научн. тр. Ереванск та, 1956, **53**, № 3—14 (арм., рез. русс.)

По описанной ранее (Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 11585) р-ции превращения ненасыщ. карбоновых к-т в соответствующие δ-окси-γ-лактоны синтезировано 5 лактонов. $CH_2 = CHCH_2CHRCOOH$ (**I**) $\xrightarrow{H_2O_2}$ $HOCH_2$-

$CHCH_2CHRC(=O)O$ (II), где $R = н\text{-}C_3H_7$ (а), *изо*-C_3H_7 (б), *н*-C_4H_9 (в), *изо*-C_4H_9 (г), *изо*-C_5H_{11} (д). Предполагается, что II образуются в результате изомеризации неустойчивых промежуточно возникающих окисей $OCH_2CH\,CH_2CHRCOOH$. К 0,057 моля **Iб** в 10 *мл* 85%-ной HCOOH (III) при 50° добавлялась смесь 15 *мл* III и 7,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 (IV). После нагревания (50—60°, 12 час.) перегонкой выделяют **IIб**, выход 84%, т. кип. 170°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4590, d_4^{20} 1,1110. Аналогично из Ia синтезирован IIa, выход 84%, т. кип. 167—168°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4590, d_4^{20} 1,1202. К 0,096 моля Iв в 35 *мл* III при 60° добавляют смесь 14 *мл* IV и 25 *мл* III. После нагревания (60—70°, 7 час.) получают 81,6% IIв, т. кип. 167—168°/8 *мм*, т. пл. 53°, $n^{20}D$ 1,4610, d_4^{20} 1,04322; бензоат, т. пл. 74° (из сп.). К 0,1 моля Iг в 40 *мл* лед. CH_3COOH (V), при 50° добавляют смесь 30 *мл* V и 14 *мл* IV и нагревают при 60—70°; выход IIг 71,6%, т. кип. 162—164°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610, d_4^{20} 1,07034; бензоат, т. кип. 205—207°/7 *мм*, т. пл. 42°. К 0,1 моля Iд в 35 *мл* V при 50° добавляют 15,86 *мл* IV в 30 *мл* V, нагревают 10 час. при 60—70°; выход IIд 82,2%, т. кип. 178—179°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610, d_4^{20} 1,04322; бензоат, т. пл. 70°. Все бензоаты II синтезированы с выходом ~60% параллельно двумя методами: взаимодействием II с C_6H_5COOH в присутствии H_2SO_4 и из II и C_6H_5COCl. Л. Нахапетян

15258. Получение δ-оксо-γ-лактонов. Сообщение 2. Д а н г я н, З а л и н я н (*δ-օքսո-γ-լակտոնների ստացումը (2-րդ հաղորդում), Դ ա ն ղ յ ա ն Մ. Տ., Զ ա լ ի ն յ ա ն Մ. Գ.*), Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 15—26 (арм.; рез. русс.)

По описанной ранее р-ции (см. сообщение 1, РЖХим, 1955, 11584) из 2-алкил-5-хлоргексен-4-овых к-т (I) синтезированы соответствующие алкил -δ-кето-γ-капролактоны (II). Предложен механизм р-ции: $CH_3CCl = CHCH_2CHRCOOH$ I $\xrightarrow{H_2O_2}$ $[OC(CH_3)(Cl)CHCH_2CHR\text{-}COOH] \rightarrow [CH_3Cl(OH)(Cl)\ CHCH_2CHRC(=O)O] \rightarrow CH_3\text{-}COCHCH_2CHRC(=O)O$ II, где $R = н\text{-}C_3H_7$(а), *н*-C_4H_9(б), *изо*-C_4H_9 (в), *изо*-C_5H_{11}(г). Алкильная группа в α-положении облегчает лактонизацию. К р-ру C_2H_5ONa (из 6,3 *г* Na в 160 *мл* абс. C_2H_5OH) добавляют 55,4 *г* $C_3H_7CH(COOC_2H_5)_2$, а затем (охлаждение) 34,5 *г* 1,3-дихлорбутена -2 (III), после нагревания (100°, 6 час.) обычным способом выделяют диэтиловый эфир пропил-γ-хлоркротилмалоновой к-ты (IV, V — к-та), выход 79,7%, т. кип. 141—145°/6—6,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4545, d_4^{20} 1,0563. 56 *г* IV кипятят с р-ром 23,3 *г* NaOH в 350 *мл* C_2H_5OH, добавляют 100 *мл* воды, отгоняют спирт, подкисляют 100 *мл* 25%-ной HCl и экстрагируют эфиром V, выход 86,4%, т. пл. 132—134° (из воды). Нагреванием V (170—180°) получают Ia, выход 89,3%, т. кип. 138—140°/6—6,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4653, d_4^{20} 1,0593. Аналогично из 184,6 *г* *изо*-$C_4H_9CH(COOC_2H_5)_2$, 107,3 *г* III и р-ра C_2H_5ONa (из 19,71 *г* Na в 290 *мл* абс. C_2H_5OH) синтезируют диэтиловый эфир изобутил-γ-хлоркротилмалоновой к-ты (VI — к-та) выход 71,3% т. кип. 146—149°/9—10 *мм* $n^{20}D$ 1,4553, d_4^{20} 1,04406, 185 *г* которого омыляют нагреванием с 76 *г* NaOH в 150 *мл* воды и получают VI, выход 67,7%, т. пл. 96—99° (из воды). Декарбоксилирование VI дает Iв, выход 89,8%, т. кип. 144—147°/8—9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4642, d_4^{20} 1,0403. К р-ру 9,5 *г* Ia, в 30 *мл* 85%-ной HCOOH добавляют смесь 6,3 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 20 *мл* HCOOH, нагревают (40—45°, 16 час.) и по окончании р-ции (проба с KJ) в вакууме удаляют HCOOH, выход IIa 82,9%, т. кип. 139—142°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4593, d_4^{20} 1,0886; семикарбазон, т. пл. 183—185° (из воды). Из 10,2 *г* Iб в 40 *мл* HCOOH и 10 *мл* H_2O_2 (нагревание 55—60°, 20 час.) получено 84,1% IIб, т. кип. 141—143°/9—10 *мм*, $n^{20}D$ 1,0554, d_4^{20} 1,0534; семикарбазон, т. пл. 182—183° (из воды). Из 20,51 *г* Iв, 60 *мл* лед. CH_3COOH и 15,25 *мл* H_2O_2 синтезируют IIв, выход 82,6%, т. кип. 135—138°/9—10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4603, d_4^{20} 1,0613; семикарбазон, т. пл. 170—171° (из воды). IIг получен из 9 *г* Iг и 9,09 *мл* H_2O_2 в 80 *мл* CH_3COOH, выход 86,2%, т. кип. 150—153°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4558, d_4^{20} 1,0229; семикарбазон, т. пл. 173—175° (из воды). Л. Нахапетян

15259. Реакции третичного бутилгипохлорита. Часть I. Хлорирование с его помощью анилидов в ядре. Краткое сообщение о N-хлорировании некоторых амидов. И з р а э л с т а м (Reactions of tertiary butyl hypochlorite. Part I. Nuclear chlorination of anilides with. A note on the N-chlorination of certain amides. I s r a e l s t a m S. S.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, **9**, № 1, 30—32 (англ.; рез. африк.)

Описано хлорирование анилидов в ядре и синтез N-хлорамидов с помощью $(CH_3)_3CClO$ (I). Анилид (II) растворяют в $CCl_4 + CH_3COOH$ (10 : 1 по объему) (A), или в CH_3OH (B), или в CH_3OH + лед. CH_3COOH (2 : 1 по объему) (C) и в теплый р-р прибавляют эквимолярное кол-во I. При работе с A хлоранилид (III) выпадает через 2—3 часа; р-ры в CH_3OH выливают в воду. Получены II (перечислены II, р-ритель, III, т. пл. (неиспр.), выход в %): $C_6H_5NHCOCH_3$, A, 4-ClC_6H_4-$NHCOCH_3$, 176, 65 (следы 2-$ClC_6H_4NHCOCH_3$, т. пл. 87°); $C_6H_5NHCOC_2H_5$ (IV), B, 4-$ClC_6H_4NHCOC_2H_5$ (V), 138—140; из 1 *г* IV — 0,9 *г* смеси, содержащей V; $C_6H_5NHCOC_6H_5$, A, 4-$ClC_6H_4NHCOC_6H_5$, 191—192, 60 (следы 2-$ClC_6H_4NHCOC_6H_5$, т. пл. 115—117°); *n*-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$, B, 3-Cl-4-$CH_3CONHC_6H_3CH_3$, 116, 60; *o*-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$, B, 5-Cl-2-$CH_3CONHC_6H_3CH_3$, 144—145, 95; ацето-α-нафталид, C, 4-хлор-α-ацетонафталид, 191—192,77; ацето-β-нафталид, C, 1-хлор-β-ацетонафталид, 149—151, 92. $C_6H_5CONH_2$ растворяют в CCl_4 + лед. CH_3COOH (4 : 1 по объему) и прибавляют эквимолярное кол-во I. Через 18 час. отделяют $C_6H_5CONHCl$, выход 70%, т. пл. 117—118°; аналогично из CH_3CONH_2 получен $CH_3CONHCl$, выход 60%, т. пл. 108—110°, *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$ растворяют в CH_3OH, прибавляют эквимолярное кол-во I, смесь выливают в воду, выделяют *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHCl$, выход 70%, т. пл. 61—62°. Е. Караулова

15260. *гем*-Дигалоидопроизводные, образующиеся при гофманском расщеплении α-галоидамидов. С т и в е н с, М у к х е р д ж и, Т р е й н е л и с (gem-Dihalides from the Hofmann degradation of α-haloamides. Stevens Calvin L., M u k h e r j e e T a p a n K., T r a y n e l i s V i n c e n t J.), J. Amer. Chem. Soc. 1956, **78**, № 10, 2264—2267 (англ.)

При действии на $R(R)C(X)CONH_2$ (R = H или алкил, X = Cl или Br) NaBrO образуются $R(R)C(X)Br$, $R_2C = O$ и $R_2C(OH)CO_2H$. Наряду с *гем*-дигалогенидом образуются CN^--ионы. Показано, что промежуточными продуктами при образовании *гем*-дигалогенидов являются не α-галоидизоцианаты, а N-бром-α-хлорамиды. Синтез *гем*-дигалогенидов выполнен двумя методами. Метод А. 0,084 моля $(CH_3)_2CBrCONH_2$ (I) растворяют

в NaBrO (из 0,12 моля Br_2 и 0,36 моля NaOH в 120 *мл* воды при 0°), перемешивают 10 мин. и охлаждают при 0—5° 66 час., нагревают до 50° и взбалтывают до растворения осадка. Из органич. слоя выделяют $CH_3CBr_2CH_3$ (**II**) неочищ. 54%; из водн. слоя отгоняют CH_3COCH_3 (**III**), выход 10%; в дистиллате присутствует CN′. Остаток после перегонки подкисляют разб. H_2SO_4 и 40 час. извлекают эфиром $(CH_3)_2C(OH)COOH$, выход 31%. Метод Б. 0,1 моля $CH_3CHClCONH_2$ (**IV**) растворяют в NaBrO (из 0,4 моля NaOH, 140 *мл* воды и 0,12 моля Br_2), перемешивают 10 мин. и быстро отгоняют 15 *мл* дистиллата. Из органич. слоя дистиллата выделяют $CH_3CHClBr$ (**V**), выход 64%, а из водн. слоя CH_3CHO (**VI**), выход 1%. Остаток после перегонки подкисляют разб. H_2SO_4 и извлекают эфиром (20 час.) $CH_3CHOH\ COOH$ (**VII**), выход 22%. Аналогично получены *гем*-дигалогениды (перечислены исходный амид, метод синтеза *гем*-дигалогенида, карбонильное соединение, его выход в %, *гем*-дигалогенид, выход (неочищ.) в %, оксикислота, ее выход в %): $ClCH_2CONH_2$ (т. пл. 118—120°), Б, HCHO,—, $ClCH_2Br$, 7, $HOCH_2COOH$, 9; **IV**, А, **V**, 13,—; $CH_3CHBrCONH_2$ (**VIII**), А, —, CH_3CHBr_2 (**IX**), 8, —; **VIII**, Б, **VI**, 1, **IX**, 41, **VII**, 20; $CH_3CH_2CHClCONH_2$, Б, CH_3CH_2CHO (**X**), 1, $CH_3CH_2CHBrCl$, 46, $C_2H_5CHOHCOOH$ (**XI**), 24; $C_2H_5CHBrCONH_2$, Б, **X**, 1, $C_2H_5CHBr_2$, 20, **XI**, 50; $(CH_3)_2CClCONH_2$ (**XII**), А, **III**, 1, $CH_3CBrClCH_3$ (**XIII**), 95, $(CH_3)_2COHCOOH$, 1; **I**, Б, **III**, 68, **II**, 9, —; $C_2H_5(CH_3)CClCONH_2$, Б, $CH_3COC_2H_5$, 3, $C_2H_5CClBrCH_3$ (т. кип. 119—120°, n_D^{23} 1,4640, d_4^{23} 1,408), 56, $C_2H_5(CH_3)C(OH)COOH$, 36; $(C_2H_5)_2CClCONH_2$, Б, $(C_2H_5)_2CO$, 4, $C_2H_5CClBrC_2H_5$ (145—147°, n_D^{23} 1,4108, d_4^{23} 1,373), 73, $(C_2H_5)_2C(OH)$-COOH, 17. В NaBrO (из 0,1 моля Br_2 в 50 *мл* воды и 0,3 моля NaOH) растворяют 0,1 моля **XII** при — 5°, при 2° фильтруют в 50 *мл* CH_3COOH (1 : 1) и охлаждают до — 10°. Осаждается $(CH_3)_2CClCONHBr$ (**XIV**), выход неочищ. 60,5%, т. пл. 68—70° (разл.; из $CHCl_3$). К 0,002 моля NaOH и 0,002 моля NaBr в 15 *мл* воды прибавляют при 0° 0,001 моля **XIV**, через 4 часа выделяется **XIII**, выход неочищ. 78%, т. кип. 91—92°, n_D^{20} 1,4570. К 75 *мл* безводн. $(C_5H_{11})_2O$ и 0,11 моля свежеактивированного NaN_3 при 0° прибавляют за 1 час 0,1 моля $(CH_3)_2CClCOCl$ и медленно нагревают до 70°, греют 25 мин. при 80—85° и отгоняют $(CH_3)_2CCl$—NCO (**XV**), выход (неочищ.) 31%, т. кип. 53—56° (атмосфера N_2), n_D^{25} 1,4480 (сильный лакриматор; при ~20° полимеризуется). Гидролиз 0,97 *г* **XV** при 0° в присутствии NaBr дает только **III**. Е. Караулова

15261. Синтез γ-оксиалкиламинонитрилов. Цукерман С. В., Любомудров В. Ф., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 2, 336—339

Р-цией Зелинского и Стадникова из $HO(CH_2)_3NH_2 \cdot HCl$ (**I**) и KCN с RR′CO (**II**) получены соответствующие $RR'C(CN)NH(CH_2)_3OH$ (**III**); в случае **II**, R = R′ = H, получить соответствующий **III** не удалось. Показано, что **III** в щел. среде (или в кислой среде под действием $AgNO_3$) легко отщепляет HCN и переходит в производные тетрагидрооксазина (ср. Киприанов А. И., Рашкован Б. А., Ж. общ. химии, 1937, **7**, 1026). К 0,1 моля **I** добавляли р-р 12 *мл* **II**, $R = C_6H_5$, R′ = H, в 80 *мл* спирта и 0,1 моля KCN в 40 *мл* воды; после отгонки спирта и экстрагирования эфиром в эфирный р-р пропускали HCl (газ), получено 65%, HCl·**III**, $R = C_6H_5$, R′ = H (**IIIа**), т. пл. HCl·**IIIа** 117—119° (разл.; из сп. + эф.). Аналогично из **I** и 10 *мл* **II**, $R = R' = CH_3$, получен **III**, $R = R' = CH_3$ (**IIIб**); HCl·**IIIб**, выход 23%, т. пл. 102—104° (из сп. + эф.); из **I** и 10 *мл* **II**, R = *н*-C_4H_9, R′ = H, получен **III**, R = *н*-C_4H_9, R′ = H (**IIIв**); HCl·**IIIв**, выход 56%, т. пл. 142—144° (разл.; из абс. сп.); из **I** и 12 *мл* циклогексанона получено 79% 1-(γ-оксипропиламино)-гексагидробензонитрила (**IIIг**), т. пл. 87—88° (из бзн.); HCl·**IIIг**, т. пл. 128° (из сп. + эф.). Водн. р-р 7 *г* HCl·**IIIа** нагревали 15 мин. с 40 *мл* 10%-ного KOH и экстрагировали эфиром 2-фенилтетрагидрооксазин-1,3, выход 79%, т. кип. 175—177°/30 *мм*; пикрат, т. пл. 130—131°. При омылении **IIIа** конц. HCl выделено 27% 1-(γ-оксипропиламино)-1-фенилуксусной к-ты, т. пл. 184—186°. А. Кизилова

15262. О производных γ-аминокротоновой кислоты. Мусаси (Über Derivate der γ-Amino-crotonsäure. Musashi Akihiko), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, **304**, № 2—4, 69—71 (нем.; рез. англ.)

Получен ряд производных γ-аминокротоновой к-ты (**I**) (перечислены названия, т. пл. в °С): флавианат, 233 (разл.); фталимидокротоновая к-та, 212 (из абс. сп.); фенилизоцианат, 184-185 (разл., из воды); α-нафтилизоцианат, 193 (разл., из водн. сп.); γ-*n*-толуолсульфамидо-кротоновая к-та, 157—158 (из воды); γ-(β-нафталинсульфамидо)-кротоновая к-та, 163 (из воды). Из 2,8 *г* $CH_3NHCH_2CHOHCH_2COOH$ (**II**) при нагревании (130°, 1 час) с 30 *мл* конц. H_2SO_4 получают 2 *г* $CH_3NHCH_2CH=CHCOOH$ (**III**), т. пл. 185° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 142° (из CH_3OH); *n*-толуолсульфонил-**III**, т. пл. 164—165° (из водн. сп.). К р-ру 0,65 *г* **III** и 0,26 *г* NH_2CN в 10 *мл* воды добавляют немного NH_3, через несколько суток (20°) получают γ-метилгуанидинокротоновую к-ту, выход 0,42 *г*, т. пл. 295—296° (разл., из воды). Г. Воробьева

15263. Соли одновалентной меди и некоторых N, N-дизамещенных дитиокарбаминовых кислот и степень их полимеризации. Окерстрём. (The cuprous salts of some N,N-disubstituted dithiocarbamic acids and their degree of polymerisation. Ákerström Stig), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 699—701 (англ.)

При встряхивании тиурамдисульфидов с Cu-бронзой в CS_2 и последующей кристаллизацией получены Cu^+-соли ряда N,N-дизамещ. дитиокарбаминовых к-т R_2NCS_2Cu (**I**), которые, как правило, имеют строение тримеров и тетрамеров. Некоторые **I** кристаллизуются с р-рителем, который легко, без разрушения кристаллов, удаляется при нагревании в вакууме, и, по предположению авторов, располагается в пустотах решетки. Получены следующие **I** (даны R, т. пл. в °С, степень полимеризации): CH_3, 270 (разл.), ?; C_2H_5, 190 (разл.); тетрамер; *н*-C_3H_7, т. пл. $1 \cdot {}^1/_2CHCl_3$ 200 (разл.); тример; *н*-C_4H_9, 113—114, тример; *н*-C_5H_{11}, 106—107, тример; *изо*-C_3H_7, 300 (разл.), —, высокополимерное в-во; *изо*-C_4H_9, 165 (разл.), ?; *изо*-C_5H_{11}, 146—147, тример; $C_6H_5CH_2$, 284—286, ?. Кроме того, получены *н*-$C_3H_7N(C_2H_5)CS_2Cu$, т. пл. 190° (разл.), тетрамер; $C_5H_5N(CH_3)CS_2Cu \cdot {}^1/_2CHCl_3$, т. пл. 245° (разл.); $\overline{-(CH_2)_5N}CS_2Cu \cdot {}^1/_4CHCl_3$, т. пл. 290° (разл.), и $\overline{-(CH_2)_4N}CS_2Cu$. Степень полимеризации последних трех в-в не установлена. И. Котляревский

15264. Производные пимелиновой и адипиновой кислот и их противотуберкулезная активность. Камерино, Пателли (Derivati dell'acido pimelico ed adipico e loro attività antitubercolare. Camerino B., Patelli B.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 5, 438—445 (итал.; рез. англ.)

Для испытания на противотуберкулезную активность приготовлен ряд структурно родственных пимелиновой к-те в-в — ее возможных заменителей в биосинтезе биотина: дигидразид 2-ацетиламинопимелиновой к-ты (**I**), дигидразид 2,5-диацетиламиноадипиновой к-ты (**II**), дигидразид 2,6-диацетиламинопимелиновой к-ты (**III**), $HOOC(CH_2)_4CONHN=C(CH_3)$

(IV); $HOOC(CH_2)_5CONHN = C(CH_3)_2$ (V); хлоргидрат моногидразида адипиновой к-ты (VI), хлоргидрат моногидразида пимелиновой к-ты (VII), тиосемикарбазон этилового эфира 5-формилвалериановой к-ты (VIII), тиосемикарбазон этилового эфира 6-формилкапроновой к-ты (IX). 2-Амино-, 4-аминопимелиновая к-та и 2,5-диаминоадипиновая к-та оказались полностью неактивными к *Mycobacterium tuberculosis* $H_{37}Rv$ (среда Дюбо), **I—III** малоактивны, практически неактивны гидразиды L-пироглутаминовой к-ты, т. пл. 115—117°, пиперидон-2-карбоновой-6 к-ты, т. пл. 133—134°, пирролидон-2-пропионовой-5 к-ты, т. пл. 103°—104° (также неактивна сама пирролидон-2-пропионовая к-та, т. пл. 127°); значительную активность имеет дигидразид γ-(2-карбокси-3-индолил)-масляной к-ты, т. пл. 196—198°; умеренной активностью обладают **IV—VII**; высокую активность имеют дигидразиды адипиновой и пимелиновой к-т, а также **VIII** и **IX**. К 15 *г* фенилгидразона этилового эфира 2-кетопимелиновой к-ты в 200 *мл* абс. спирта добавляют 30 *г* порошка Zn, проводят 7 час. ток сухого HCl (0°), кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, добавляют медленно (охлаждение льдом) 150 *мл* пиридина и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через час фильтруют, выпаривают в вакууме, растворяют в $CHCl_3$, фильтруют, выпаривают, остаток кипятят 4 часа с 15 *мл* 98%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (X) и 20 *мл* спирта, получают 6 *г* **I**, т. пл. 203—204° (из сп.). 2 *г* дихлоргидрата диметилового эфира 2,5-диаминоадипиновой к-ты кипятят 1 час с 2 *г* CH_3COOK и 20 *г* $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме, обрабатывают водой, получают 0,65 *г* диметилового эфира 2,5-диацетаминоадипиновой к-ты, т. пл. 215—217°, из которого получают **II**, т. пл. 283—284° (из водн. сп.). 22 *г* пимелиновой к-ты обрабатывают $SOCl_2$, удаляют избыток $SOCl_2$, бромируют 16,1 *мл* Br_2 (нагревание 7 час.), разлагают 100 *мл* абс. спирта, через 16 час. извлекают эфиром 43,3 *г* диэтилового эфира 2,6-дибромпимелиновой к-ты (**XI**), т. кип. 198—200°/13 *мм*. 43,3 *г* **XI**, 130 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 48 *г* фталимида K кипятят 1,5 часа, выпаривают в вакууме, растворяют в $CHCl_3$, разгонкой выделяют 56 *г* диэтилового эфира 2,6-дифталимидопимелиновой к-ты (**XII**). 28 *г* **XII** кипятят 1 час с **X** и затем 1 час с 18%-ной HCl, фильтрат упаривают в вакууме, остаток этерифицируют абс. спиртом и сухим HCl, удаляют спирт, ацетилируют остаток посредством $(CH_3CO)_2O$ и пиридина, затем обрабатывают обычным способом **X**, получают 3,5 *г* **III**, т. пл. 155—160°. 10 *г* моноэтилового эфира адипиновой к-ты оставляют с 6 *мл* **X** (6 дней, ~20°), выпаривают в вакууме, кипятят 1 час с 20 *мл* ацетона, получают 8,7 *г* **IV**, т. пл. 105—106° (из ацетона); аналогично получают **V**, т. пл. 88—90°. Суспензию 1 *г* **IV** в 85 *мл* эфира насыщают HCl (газом), через 3 часа получают 0,6 *г* **VI**, т. пл. 135—136° (из CH_3OH-эф.); аналогично получен **VII**, т. пл. 118—119°. Из 3 *г* этилового эфира 5-формилвалериановой к-ты в 30 *мл* спирта и 3 *г* $NH_2CSNHNH_2$ в 30 *мл* воды (кипячение 2 часа) получают 3,2 *г* **VIII**, т. пл. 59—60°; аналогично получают **IX**, т. пл. 74—75°.

Л. Яновская

15265. Присоединение ди-*н*-пропилформаля и диэтилацеталя к диметиловому эфиру малеиновой кислоты, катализируемое радикалами. Нагасака, Накамура, Ода (Radical catalyzed addition of di-*n*-propylformal and diethylacetal to dimethyl maleate. Nagasaka Akira, Nakamura Shinzo, Oda Ryoei), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1955, **33**, № 3, 85—90 (англ.)

Установлено, что в результате присоединения ди-*н*-пропилформаля (I) к диметиловому эфиру малеиновой к-ты (II) в присутствии перекиси бензоила (III) в качестве конечного продукта р-ции (после омыления и декарбоксилирования) образовалась β-формилпропионовая к-та (**IV**). Ее образование возможно лишь в случае появления радикала $\cdot CH(OC_3H_7)_2$ за счет отнятия радикалом **III** H-атома от метильной группы формальдегида в **I**. Появление ацетилянтарной (**V**) и левулиновой к-т (**VI**) в результате присоединения диэтил, ацеталя (**VII**) к **II** в тех же условиях возможно — как за счет того же H-атома с образованием радикала $CH_3\dot{C}(OC_2H_5)_2$, так и за счет H-атома CH_2- группы этилового спирта с образованием радикала $CH_3CH(O\dot{C}HCH_3)OCH_2CH_3$. Повторено присоединение ортомуравьиного эфира (**VIII**) к **II** в присутствии перекиси бензоила, и в продуктах р-ции, наряду с янтарной к-той (**IX**) (A. Nagasaka, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1954, **32**, 238), обнаружена также **VI**. Такое течение р-ции может иметь место лишь в случае образования радикала $HC(OCHCH_3)(OC_2H_5)_2$ за счет H-атома CH_2-группы спирта, а не за счет H-атома CH-группы, как указано в предыдущем сообщении. Приводятся схемы механизма перечисленных р-ций. Смесь 242 *г* **I**, 90 *г* **II** и 22 *г* **III** нагревают 10 час. при ~100° в токе CO_2, отгоняют фракцию до 137°, к остатку прибавляют 350 *мл* C_6H_6, экстрагируют р-ром соды, из экстракта при подкислении выделяют 4,5 *г* C_6H_5COOH; фракцию 120,5—125°/6 *мм* (6,5 *г*) кипятят 1,5 часа с 15 *г* 20%-ной HCl и выделяют **IX** и **IV**. Смесь 190 *г* **VII**, 60 *г* **II** и 15 *г* **III** нагревают 8 час. при 90—95° в токе CO_2, отгоняют фракцию до 125°, обрабатывают вышеописанным способом и из фракций 125—133°/9 *мм* (5 *г*) и 140—150°/38 *мм* (3,5 *г*) выделяют **V** в виде фенилгидразона. Смесь 190 *г* **VIII**, 70 *г* **II** и 15 *г* **III** нагревают 11 час. при 90—95° в токе CO_2, обрабатывают как описано ранее (см. ссылку выше), и из фракции 126—135°/9 *мм* в результате кипячения в течение 1,5 часа 3 *г* с 15 *г* 20%-ной HCl, выделяют, **IX** и 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, что свидетельствует о том, что данная фракция представляет собой метиловый эфир **V**.

Ю. Волькенштейн

15266. Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. II. Дегидрохлорирование. Бабаян А. Т., Зурабов И. Я., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2445—2448

Найдено, что четырехзамещ. аммониевые соли (АС), содержащие 3-хлорбутенильный радикал, при 55—65° дегидрохлорируются под действием щелочи, тогда как третичные амины аналогичного строения при этом не изменяются. Если АС подвергнуть вначале дегидрохлорированию, а затем расщеплению по Гофману (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 22365), то получается винилацетилен (I) с хорошим выходом. К АС, полученной смешиванием 27 *г* диметил-(3-хлорбутенил)-амина, 25 *г* 1,3-дихлорбутена-2 и 25 *мл* воды, добавляли 80 *г* 40%-ного NaOH и при перемешивании (2 часа, 60—65°) через обратный холодильник отгоняли I (выход 71%). Из остатка после перегонки с водой выделен диметилбутиниламин с выходом 85% и диметил-(3-хлорбутенил)-амин (6,8%). Приведены данные о степени расщепления (определялась по кол-ву ионов галоида в р-ре) для 7 АС под действием 20%-ного NaOH при 55° за 1 час.

А. Кост

15267. Синтез и реакционная способность несимметричных дисульфидов. Сообщение II. Шёберль, Таузент, Грефье (Synthese und Reaktionsweise von unsymmetrischen Disulfiden. II. Mitt. Schöberl A., Tausent H., Gräfje H.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 6, 213—214 (нем.)

Действием сульфенхлоридов на меркаптокислоты синтезированы дисульфиды (перечислены дисульфид, выход в %, т. пл. в °С): $HO_2CCH_2SS(CH_2)_2COOH$, 35,2, 99—102,5; $H_3COOCCH_2SSC_6H_4COOH$ -*o* (I), 52,5, 134—137; $HOOCCH_2SSC_6H_4COOH$ -*м*, 35,7, 166—176; $HOOCCH_2SSC_6H_4COOH$ -*n*, 36,5, 178—183. Дисульфиды при нагревании или освещении диссоциируют

на радикалы и могут служить катализаторами полимеризации стирола и акрилонитрила. При действии KCN или Na_2SO_3 происходит расщепление, напр., I → → HSC_6H_4COOH -*o*. Ряд дисульфидов получен по схеме: $RSOSR + 2R'SH \rightarrow 2RSSR'$ (Cavalitto с сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1710). Перечислены дисульфид, т. пл. в °C: $HO_2CCH_2SSCH_2CH(NH_2)COOH$ (II), 166—167; $HO_2CCH_2SSCH(CH_3)CO_2H$, 84—85; $HO_2C(CH_2)_2SSCH_2CH(NH_2)CO_2H$, 178—181; $HO_2CCH\cdot(CH_3)SSCH_2CH(NH_2)CO_2H$,—; $HO_2CCH(NH_2)C(CH_3)_2\cdot SSCH_2CH(NH_2)CO_2H$ (III),—; $H_2N(CH_2)_2SSCH_2CH\cdot(NH_2)CO_2H$, т. пл. монохлоргидрата 170—171; эти дисульфиды (кроме III) дают красно-фиолетовое окрашивание в кипящем $HCON(CH_3)_2$. К 0,05 моля HO_2CCH_2-$SOSCH_2CO_2H$ в 100 *мл*. абс. CH_3OH прибавляют 0,08 моля хлоргидрата $HSCH_2CH(NH_2)CO_2H$ в 100 *мл* CH_3OH (атмосфера N_2). После отрицательной р-ции на SH-группу осаждают II 20 *г* пиридина и 200 *мл* $CHCl_3$. II кристаллизуется из 50%-ного CH_3COCH_3 (с добавкой N-циклогексилмалеинимида) при экстракции $CHCl_3$. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 13898.

Е. Караулова

15268. Изучение органических полисульфидов. IV. Реакции между органическими полисульфидами и раствором плюмбита натрия, азотнокислым серебром, уксуснокислым свинцом и уксуснокислой медью. V. О реакции между йодистым метилом и органическими полисульфидами. Миноура (有機多硫化物の研究. 第4報. ドクター溶液, 硝酸銀, 醋酸鉛及び醋酸銅と有機多硫化物の反應について. 第5報. 沃化メチルと有機多硫化物との反應について. 箕浦有二), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 3, 137—141; 192; № 4, 201—204 (япон.; рез. англ.)

IV. Исследовалось взаимодействие полисульфидов (моно-, ди-, три- и тетрабензилсульфиды, моно-, ди-, три- и тетратолилсульфиды, тиодигликолевая и дитиогликолевая к-ты) с реагентами на SH-группу. Na_2PbO_2 не реагирует с моносульфидами, но реагирует с ди-, три- и тетрасульфидами, давая PbS. PbS образуется также при действии горячего р-ра Na_2PbO_2 на свободную серу. $AgNO_3$ не реагирует с моно- и дисульфидами; нагретый $AgNO_3$ обессеривает три- и тетрасульфиды с образованием AgS и органич. дисульфидов. $(CH_3COO)_2Pb$ и $(CH_3COO)_2Cu$ даже при нагревании не взаимодействуют с моно-, ди-, три- и тетрасульфидами. На основании полученных данных рассматривается реакционная способность полисульфидов. Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3789. T. Yamazaki

V. C_6H_5SH (I), $(C_6H_5)_2S$, $(C_6H_5)_2S_2$ (II), $(C_6H_5)_2S_3$ и $(C_6H_5)_2S_4$ реагируют с CH_3J при нагревании (100°, 1 час) с образованием $(CH_3)_3SJ$; в случае I образуется, кроме того, II за счет окисления I возникающей в процессе р-ции HJ. В аналогичных условиях *n*-толилмеркаптан, ди-*n*-толилсульфид, ди-*n*-толилдисульфид, ди-*n*-толилтрисульфид и ди-*n*-толилтетрасульфид не взаимодействуют с CH_3J. J. Soc. Rubber Ind., 1951, 24, 266.

Л. Яновская

15269. Об α, β-ненасыщенных сульфидах и сульфонах. Бёме, Бентлер (Über α, β-ungesättigte Sulfide und Sulfone. Böhme Horst, Bentler Helmut), Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1464—1468 (нем.)

Разработан удобный метод получения α, β-ненасыщ. тиоэфиров (НТЭ) действием $C_6H_5N(CH_3)_2$ (I) на α-хлоралкилсульфиды (ХАС), получаемые из полимерных альдегидов, HCl и меркаптанов. Нагревают смесь I и ХАС до 50°, через несколько минут после самопроизвольного нагрева отделяют верхний слой и перегоняют. Получены $CH_2 = CHSCH_3$ (II), $CH_2 = CHSC_2H_5$ (III), $CH_3CH = CHSC_2H_5$ (IV), $CH_2 = CHSC_6H_5$ (V). НТЭ окисляются в сульфоны мононадфталевой к-той (VI) или H_2O_2 в лед. CH_3COOH без избытка окислителя во избежание взрыва. Смесь 48 *г* CH_3SH и 44 *г* паральдегида охлаждают, пропускают ток HCl (газа) при т-ре не выше — 5°, выход $CH_3SCHClCH_3$ (VII) 59%, т. кип. 54—56°/100 *мм*. Аналогично получают: $C_2H_5SCHClCH_3$ (VIII), выход 66%, т. кип. 30°/12 *мм*; $C_2H_5SCHClC_2H_5$, выход 18%, т. кип. 45—47°/11 *мм* (наряду с $C_2H_5CH\cdot(SC_2H_5)_2$, т. кип. 81—82°/11 *мм*). VIII и $N(CH_3)_3$ дают в эфире осадок $(CH_3)\overset{+}{N}CH(CH_3)(SC_2H_5)\overline{Cl}$, выход 52%; VIII и C_5H_5N—осадок $C_5H_5\overset{+}{N}CH(CH_3)(SC_2H_5)\overline{Cl}$, выход 86%. Действием 36 *г* I на 22 *г* VII при 70° получают II, выход 40%, т. кип. 69—71/760 *мм*. Также синтезированы: III, выход 51%, т. кип. 91—92°/760 *мм*, и IV, выход 68%, т. кип. 120—122°/760 *мм*. 5,2 *г* III в 30 *мл* эфира окисляют до сульфона прибавлением 21,6 *г* VI в 460 *мл* эфира, оставляя 3 дня при ~ 20°, выход 70%, т. кип. 107—108/11 *мм*. V получен из тиофенола, HCl (газа) и паральдегида без выделения промежуточных в-в, выход 35%, т. кип. 75—76°/11 *мм*; сульфон, выход 66%, т. пл. 69°. Аналогично, выход $C_2H_5SH = CH(CH_3)_2$ 35%, т. кип. 36—38°/13 *мм*; 141—142°/760 *мм*; сульфон, выход 38%, т. кип. 139°/14 *мм*.

И. Горбачева

15270. Гидразиды серной кислоты и их производные. II. Сульфаминогидразиды. Аудрит, Браухич (Hydrazides of sulfuric acid and their derivatives. II. The sulfamyl hydrazides. Audrieth L. F., Brauchitsch M. von), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 426—428 (англ.)

Гидразинолизом R_2NSO_2Cl (I), где $R = CH_3$ (Ia), C_2H_5 (Iб), *н*-C_3H_7 (Iв) и $R_2N = CH_2(CH_2)_4N$ (Iг), получен новый ряд соединений — 4,4 -диалкилсульфаминогидразиды $R_2NSO_2NHNH_2$ (IIa, IIб, IIв, IIг). II довольно неустойчивы, легко гидролизуются, особенно в кислой среде. В присутствии избытка I образуются 1,2-*бис*-(диалкилсульфамино)-гидразины $(—NHSO_2NR_2)_2$ (III). Взаимодействием II с C_6H_5COCl и $C_6H_5SO_2Cl$ получены соответственно $R_2NSO_2NHNHCOC_6H_5$ (IVa—г) и $R_2NSO_2NHNHSO_2C_6H_5$ (Va, Vб, Vв, Vг). II образуют с альдегидами и кетонами диалкилсульфаминогидразоны (VI) $R_2NSO_2NHN = R'$. I получают из SO_2Cl_2 и R_2NH. Улучшен метод получения Iг. К р-ру 0,5 моля SO_2Cl_2 в 150 *мл* толуола при т-ре < 0° прибавляют по каплям 1 моль $CH_2(CH_2)_4NH$, затем 25 *мл* воды, дают нагреться до ~ 20°, и из органич. слоя получают Iг, выход 40%, т. кип. 112°/5 *мм*. К р-ру 0,6 моля 95%-ного N_2H_4 в 100 *мл* безводн. эфира при 0° прибавляют по каплям 0,3 моля Iг в 100 *мл* безводн. эфира, дают нагреться до ~ 20°, нижний слой экстрагируют эфиром, объединенные эфирные р-ры упаривают до объема 150 *мл*, охлаждают до 10° и получают IIг, выход 19%, т. пл. 60° (из эф.). Аналогично синтезируют IIa и IIб, выход 10—20%, т. пл. 15—17° и 40—42°. Для получения IIв эфирный р-р упаривают до объема 30 *мл*, прибавляют 200 *мл* петр. эфира, т. пл. IIв 41°. К р-ру 0,01 моля $C_6H_5SO_2Cl$ в 2 *мл* C_5H_5N прибавляют 0,01 моля II в 3—5 *мл* безводн. эфира; отделившееся масло промывают петр. эфиром, водой и получают V (приводятся т. пл. в° C (из бзл.-петр. эф.)): Va, 141; Vб, 118; Vв, 116; Vг, 137. К р-ру 2,8 *г* C_6H_5COCl в 2 *мл* C_5H_5N прибавляют 1,8 *г* IIг в 5 *мл* C_2H_5OH, охлаждают и получают IVг, т. пл. 195° (из сп.). Смесь эквимолекулярных кол-в II и альдегида или кетона в эфирном р-ре нагревают 1 час, удаляют р-ритель и получают VI (приводятся R_2N, т. пл. в°C): $(CH_3)_2N$, CHC_6H_5, 104; $(CH_3)_2N$, *o*-CHC_6H_4OH, 114; $(CH_3)_2N$, $C(CH_3)_2$, 68; $(CH_3)_2N$, $C(CH_3)(C_6H_5)$, 102; $(C_2H_5)_2N$, CHC_6H_5, 80; $(C_2H_5)_2N$, *o*-CHC_6H_4OH, 108; $(C_2H_5)_2N$, $C(CH_3)_2$, 50; $(н$-$C_3H_7)_2N$,

o-CHC_6H_4OH, 107; $C_5H_{10}N$, CHC_6H_5, 132; $C_5H_{10}N$, *o*-CHC_6H_4OH, 138; $C_5H_{10}N$, $C(CH_3)_2$, 108; $C_5H_{10}N$, $C(CH_3)\cdot(C_6H_5)$, 127; $C_5H_{10}N$, $C(C_6H_5)_2$, 173; $C_5H_{10}N$, $C(CH_2)_4CH_2$, 114; $C_5H_{10}N$, $C(CH_3)CH_2(CH_3)C$, 164; $C_5H_{10}N$, $C(CH_3)\cdot(CH_2COOC_2H_5)$, 72. К р-ру 0,1 моля **Ia** в безводн. эфире прибавляют 0,1 моля N_2H_4, через 1 час эфирный слой упаривают и получают **III** ($R = CH_3$), выход 24%, т. пл. 110° (из абс. сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 50472. Ю. Волькенштейн

15271. Взаимодействие дитиокарбаматов с акриламидом. Бьюсс (The reaction of dithiocarbamates with acrylamide. Buess Charles M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6613—6615 (англ.)

При взаимодействии замещ. дитиокарбаматов (I) с $CH_2 = CHCONH_2$ (II) получен $R^1R^2NCS_2CH_2CH_2$-$CONH_2$ (**III**). **I** синтезируют из аминов и CS_2 в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (**IV**). В зависимости от условий р-ции $H_2NCS_2NH_4$ (**V**) с **II** дает $H_2NCS_2CH_2CH_2CONH_2$ (**VI**) с примесью $S(CH_2CH_2CONH_2)_2$ (**VII**), или, главным образом, **VII**. **VII** образуется при взаимодействии **II** с Na_2S или H_2S. При синтезе **I**, исходя из α-фенилэтиламина (**VIII**), образуется $(—SCH_2CH_2CONH_2)_2$ (**VIIa**). Получены продукты присоединения **II** к $(C_2H_5)_2NH$ (**IX**), морфолину (**X**), $C_6H_5CH_2SH$ (**XI**), H_2S и CH_3COSH (**XII**). К 0,047 моля **IV** в 30 *мл* $CHCl_3$ или спирта прибавляют 0,075 моля CS_2 и постепенно 0,04 моля амина (в случае диамина — 0,02 моля основания и, кроме $CHCl_3$, 30 *мл* сп.). Смесь стоит 30 мин., в случае ароматич. аминов — 24 часа. Исходные амины: **IX**, $(н\text{-}C_4H_9)_2NH$ (**XIII**), $C_6H_5CH_2NH_2$ (**XIV**), $(C_6H_5CH_2)_2NH$ (**XV**), $H_2N(CH_2)_2NH_2$ (**XVI**), пиперидин (**XVII**), пиперазин (**XVIII**), **X**, $C_6H_5NH_2$ (**XIX**), $C_6H_5NHCH_3$ (**XX**), $C_6H_5NHC_2H_5$ (**XXI**). Из 6,5 *мл* **IV**, 4,5 *мл* CS_2 и 4,28 *г* **XIV** в 50 *мл* C_6H_6, как описано выше, получают C_6H_5-$CH_2NHCS_2^-\ (C_2H_5)_3NH^+$, выход 87%. К 4 *мл* CS_2 в 25*мл* спирта прибавляют 8 *г* **X** и через 30 мин. 3 объема воды, затем отгоняют до ~30 *мл*. Осаждается морфолиниймор-фолинодитиоформиат, выход неочищ. 64%, перекристаллизовывают из воды. После окончания р-ции образования **I** к смеси прибавляют 0,042 моля **II**. Через 24 часа осаждают **III** лигроином в случае $CHCl_3$ и водой—в случае спирта и перекристаллизовывают. Синтезированы **III** (перечисляются исходный амин, выход **III** (неочищ.) в %, т. пл. **III** в °С, р-ритель перекристаллизации): **IX**, 90, 104—105, C_6H_6; **XIII**, 82,61—62, лигроин; **XIV**, 76, 158—159, спирт; **XV**, 93, 104—105, C_6H_6; **XVI**, 69,188—189, CH_3COOH (*бис*-карбамоилэтилдитиокарбамат); **XVII**, 76,114—115, C_6H_6; **XVIII**, 86,235—236, $CH_3COOC_2H_5$ (*бис*-карбамоилэтилдитиокарбамат); **X**, 64,145—146, спирт; **XIX**, 90, 139—140, спирт; **XX**, 93,124—125, $CHCl_3$.; **XXI**, 96, 95—96, $CHCl_3$. К 1,5 *г* **V** в 5 *мл* воды прибавляют 1 *г* **II**, через 2 часа выделяют **VI**, выход неочищ. 70%, т. пл. 125—126° (из сп.); из маточных р-ров выделяют **VII**, выход неочищ. 0,24 *г*, т. пл. 176—177° (из воды). Из 6,5 *мл* **IV**, 4,5 *мл* CS_2, 4,9 *мл* **VIII** в $CHCl_3$ и 2,84 *г* **II**, как описано для **III**, получают **VIIa**, выход 54%. 2,84 *г* **II** и 7 *мл* **IX** кипятят 2 часа, через ~ 12 час. (~20°) после перегонки получают $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CONH_2$, выход 79%, т. кип. 154—157°/8 *мм*; йодметилат, т. пл. 93—94° (из $CH_3COOC_2H_5$ + сп.). 4 *г* **X** прибавляют к 2,84 *г* **II** в спирте, р-ритель отгоняют (ток воздуха), в остатке β-морфолинпропионамид, выход 75%, т. пл. 98—99° (из бзл.). 0,71*г* **II** и 0,05 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в спирте обрабатывают избытком H_2S; через ~ 12 час. после отгонки р-рителя выделяют **VII**, выход 69%. К 0,1 *г* KOH и 2,5 *г* **XI** в спирте прибавляют 1,42 *г* **II**, нагревают до 55°, после нейтр-ции CH_3COOH и конц-ии (ток воздуха) получают $C_6H_5CH_2SCH_2CH_2CONH_2$, выход 83%, т. пл. 110—111° (из бзл.). К 1,42 *г* **II** в C_6H_6 при 50° прибавляют 2 *г* **XII**. Через ~ 12 час. (~ 20°) выделяют $CH_3COSCH_2CH_2CONH_2$, выход неочищ. 80%, т. пл. 82—83° (из бзл.). Е. Караулова

15272. Изучение хризантемовой кислоты. IV. Синтез хризантемдикарбоновой кислоты из хризантемовой кислоты. Мацуи, Мияно, Ямасита (Studies on chrysanthemic acid. IV. Synthesis of chrysanthemumdicarboxylic acid from chrysanthemic acid. Matsui Masanao, Miyano Masateru, Yamashita Kyôhei), Proc. Japan Acad., 1956, **32**, № 5, 353—355 (англ.)

d-Транс-хризантемдикарбоновая к-та (**I**) является кислым компонентом пиретрина **II** и цинерина **II**, двух природных пиретринов, встречающихся в цветах пиретрума *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Описан синтез **I**, *dl-цис*-(**II**)- и *dl-транс*-(**III**)-хризантемдикарбоновых к-т, исходя соответственно из метиловых эфиров *d-транс*-хризантемовой (**IV**), *цис*-хризантемовой (**V**) и *транс*-хризантемовой (**VI**) к-т. Смесь 10 *г* **V**, 50 *мл* диоксана и 9 *г* SeO_2 кипятят 1 час, фильтруют и получают соответствующий альдегидоэфир (**VII**), выход 6 *г*, т. кип. 140—145°/17 *мм*, $n^{21}D$ 1,4994; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 192° (из сп.). Смесь 5 *г* **VII**, 140 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и свежеприготовленной Ag_2O (из 7 *г* $AgNO_3$) перемешивают 30 мин. при 70°, фильтруют, подкисляют 25%-ной H_2SO_4, выдерживают при 0° и получают **II**, выход 3,5 *г*, т. пл. 204° (из водн. сп.); строение доказано озонированием в *dl-цис*-кароновую к-ту. Смесь

$$(CH_3)_2\underline{CCH}(COOCH_3)\underline{CH}CH = C(CH_3)_2 \quad (IV—VI) \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2\underline{CCH}(COOCH_3)\underline{CH}CH = C(CH_3)CHO \quad (VII—IX) \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2\underline{CCH}(COOH)\underline{CH}CH = C(CH_3)COOH \quad (I—III)$$

10 *г* **VI**, 50 *мл* диоксана и 7,3 *г* SeO_2 кипятят 1 час и получают соответствующий альдегидоэфир (**VIII**), выход 6,5 *г*, т. кип. 135—145°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4956; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 157° (из сп.). Смесь 6 *г* **VIII**, 150 *мл* 4%-ного р-ра NaOH и свежеприготовленной Ag_2O (из 8 *г* $AgNO_3$) нагревают 30 мин. при 70°, подкисляют и получают **III**, выход 3,5 *г*, т. пл. 200° (из водн. сп.); при озонировании получают *dl-транс*-карбоновую к-ту. Смесь 17 *г* **IV**, 50 *мл* диоксана и 10 *г* SeO_2 кипятят 1 час и получают 3,5 *г* исходного **IV** и 10 *г* соответствующего альдегидоэфира (**IX**), $n^{19}D$ 1,4970; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 116° (из сп.). 3 *г* **IX** окисляют в 100 *мл* 6%-ного р-ра NaOH с помощью Ag_2O (из 6 *г* $AgNO_3$), как описано выше, и получают **I**, идентичную природной, выход 1,2 *г*, т. пл. 163—164°, $[\alpha]^{19}D + 72,0$ (*c* 1,987; CH_3OH). В. Андреев

15273. Пиролиз сложных эфиров. IV. Термическое расщепление циклобутанового кольца. Бейли, Кунов, Николас (Pyrolysis of esters. IV. Thermal cleavage of the cyclobutane ring. Bailey William J., Cunov Carl H., Nicholas Louis), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2787—2790 (англ.)

Пиролиз диацетата 1,2-диметилолциклобутана (**I**) при 480° в токе N_2 приводит к ацетату 1-метилен-2-метилолциклобутана (выход 19%, т. кип. 78,5°/29 *мм*, $n^{25}D$ 1,4452, d_4^{30} 0,969), 2-винилбутадиену-1,3 (**II**) (выход 2%, т. кип. 72°/745 *мм*, $n^{25}D$ 1,4614, d_4^{20} 0,795), диену, изомерному **II**, не реагирующему с малеиновым ангидридом (возможно, 1-метилен-2-метилциклобутен-2 или 1-метиленциклопентен-2, выход 2%, т. кип. 78°/745 *мм*, $n^{25}D$ 1,4624, d_4^{28} 0,806), CH_3COOH (выход 30%) и аллиловому эфиру уксусной к-ты (выход 3,3%); 63% **I** возвращается неизмененным. Пиролиз *бис*-(метилкарбоната)-1,2-диметилолциклобутана (**III**) при 500° приводит к 47% CO_2, 18% **II**, 32% метилкарбоната 1-метилен-2-метилолцик-

лобутана, т. кип. 56°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4494; 37% **III** возвращается неизмененным. 1,2-диметилолциклобутан (**IV**) получен восстановлением ангидрида циклобутандикарбоновой-1,2 к-ты $LiAlH_4$, выход 88%, т. кип. 102—105°/2,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4744; ди-α-нафтилуретан, т. пл. 136—136,5° (из сп.). **I** получен из **IV** и $(CH_3CO)_2O$ в лед. CH_3COOH, выход 89%, т. кип. 94—101,5°/2,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4454, d_4^{30} 1,070. **III** получен из **IV** и метилового эфира хлормуравьиной к-ты, выход 76%, т. кип. 92°/0,12 *мм*, т. пл. 23°, $n^{25}D$ 1,4440. **II** с малеиновым ангидридом дает ангидрид $\Delta^{1(9)}$-окталинтетракарбоновой-3,4,6,7 к-ты. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 19151.

В. Дашунин

15274. Синтезы с дикарбоновыми кислотами. Сообщение XX. Самоконденсация циклопентанона. Майер (Synthesen mit Dicarbonsäuren, XX. Mitteilung: Zur Selbstkondensation des Cyclopentanons. Mayer Roland), Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1443—1454 (нем.)

Самоконденсация циклопентанона (**I**) в присутствии C_2H_5ONa при —1° приводит к 1-циклопентилиденциклопентанону-2 (**II**) (выход 50—52%, т. кип. 251—253°/756 *мм*, 117—119°/12 *мм*, 88,5—90°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5178, d_4^{20} 1,0175; оксим, т. пл. 125,5° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 227—228° (разл.; из сп.), а при самоконденсации **I** в тех же условиях, но при более высокой т-ре (без охлаждения) образуется 1,3-дициклопентилиденциклопентанон-2 (**III**), выход 57—60%, т. кип. 198—200°/12 *мм*, т. пл. 81,5—82° (из бзл. или сп. после хроматографирования на Al_2O_3). Строение **III** установлено на основании следующих данных: 1) под действием циклизующих агентов (H_2SO_4, HCl, полифосфорная к-та, C_2H_5ONa, щелочь) **III** не превращается в 1,2; 3,4; 5,6-*трис*-триметиленбензол (**IV**), что легко удалось бы, если бы **III** имел строение (**IIIa**), предложенное для него в последнее время (РЖХим, 1955, 21127); 2) при гидрировании спирт. р-ра **III** над скелетным Ni (100 *ат*, 100°) образуется 1,3-дициклопентилциклопентанон-2 (**V**) (т. кип. 159—160°/4 *мм*, т. пл. 1—2°, $n^{24}D$ 1,4957, d_{20}^{24} 0,9896, не реагирует с C_6H_5CHO), строение которого доказано встречным синтезом по схеме: 1-циклопентилциклопентанон-2 (**VI**) $\xrightarrow{Br_2 \text{ в } CHCl_3}$ → 3-бром-1-циклопентилциклопентанон-2 (**VII**) (выход 17—20%, т. кип. 134—136°/12—14 *мм*) $\xrightarrow[\text{(Na)}]{\text{1-бромциклопентан}}$ → **V** (выход 15—17%, т. кип. 148—175°/4 *мм*). При бромировании **VI** наряду с **VII** образуется соединение $C_{10}H_{14}O$, т. кип. 114°/12 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,4950, d_{20}^{19} 1,0375. Гидрирование **III** над Cu-Cr-окисным катализатором, а также восстановление **V** Na в спирте приводят к 1,3-дициклопентилциклопентанолу-2 (выход во втором случае 77%, т. пл. 65,5° (из водн. сп.)), последний действием PBr_3 переводят в 2-бром-1,3-дициклопентилциклопентен, из которого конденсацией по Вюрцу в абс. ксилоле получают 1,1′,3,3′-тетрациклопентил-(бициклопентил-(2,2′)) (**VIII**), выход 35—40%, т. кип. 228—229°/0,1 *мм*, т. заст. —1°, $n^{20}D$ 1,5245, d_{20}^{22} 0,9793. Конденсация **II** с **I** в спирт. р-ре под действием сухого HCl приводит к **IV**, выход 55% (считая на вошедший в р-цию **II**), т. кип. 238—239°/762 *мм*, т. пл. 97,5—98° (из CH_3OH); тринитробензолат, т. пл. 112,5—113° (из сп.); при окислении **IV** с помощью HNO_3 образуется меллитовая к-та. Самоконденсация **I** под действием сухого HCl, протекающая через промежуточное образование **II**, также приводит к **IV**, выход 18—20%. **IV** с 12%-ным выходом образуется также при взаимодействии *бис*-циклопентен-1-ила с ангидридом циклопентен-1-дикарбоновой-1,2 к-ты и последующем сплавлении продукта конденсации с КОН. Присоединение Cl_2 к **IV** (в CCl_4 при облучении УФ-светом), которое во избежание хлорирования циклопентанового ядра проводят не до конца и медленнее, чем аналогичное хлорирование C_6H_6, приводит к смеси изомерных 1,2-3,4,5,6-гексахлор-(1,2; 3,4; 5,6-*трис*-триметилен) циклогексанов, обладающей контактным инсектицидным действием (ИД), несколько более слабым, чем у смеси изомерных гексахлорциклогексанов. Хроматографированием на Al_2O_3 из смеси выделены (не в абс. чистом виде) изомеры с т. пл. 225° (разл.), 126° и 110° (разл.), причем последний обладает наиболее сильным ИД. Гексабромпроизводное **IV** ИД не обладает. Изучено также восстановление **II** в различных условиях. Восстановление **II** амальгамой Zn в HCl по Клемменсену приводит к *бис*-циклопентилидену (**IX**) (выход 30—35%, т. кип. 75,5—76°/12 *мм*, т. пл. <—20°, $n^{20}D$ 1,4912, d_{20}^{20} 0,8972; дибромид, т. пл. 102,5—103°) и бициклопентилу (**X**), а при гидрировании спирт. р-ра **II** над скелетным Ni образуется **VI**, выход 94%, т. кип. 82—83°/2 *мм*, $n^{24}D$ 1,4773, d_{20}^{22} 0,9780; бензальпроизводное, т. пл. 100,2° (из сп.). Гидрирование спирт. р-ра **IX** (18 *г*) над скелетным Ni (120—130°, 150 *ат*) приводит к **X**, выход 12 *г*, т. кип. 189—190°/763 *мм*, $n^{20}D$ 1,4633, d_4^{20} 0,8617. Восстановление **VI** Na в спирте приводит к 1-циклопентилциклопентанолу-2 (выход 90—95%, т. кип. 81,5—82°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4909, d_4^{20} 0,9764), который действием PBr_3 переводят в 2-бром-1-циклопентилциклопентан (выход 86%, т. кип. 92—93°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5114, d_4^{20} 1,2582), последний превращают в гриньярово соединение и перемешиванием со взвесью AgBr в эфире получают 2,2′-дициклопентил-(бициклопентил-(1,1′)) (**XI**), выход 35%, т. кип. 180,5—181°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5093, d_4^{20} 0,9560. Конденсация **II** с циклогексаноном в р-ре абс. спирта под действием сухого HCl приводит к 1,2; 3,4-*бис*-триметилен-5,6-тетраметиленбензолу (**XII**), выход 29%, т. кип. 149,5—150,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5332, $d_4^{22,5}$ 0,9721. Бромирование **I** в р-ре $CHCl_3$ в темноте приводит к 1-бромциклопентанону-2, выход 40%, т. кип. 77—80°/12—14 *мм*. Сообщение XIX РЖХим, 1956, 50663.

Л. Хейфиц

15275. Конденсация некоторых цикланонов с гетероциклическими альдегидами. Сообщение II. Маччони, Маронджу (Sopra la condensazione di alcuni ciclanoni con aldeidi eterocicliche. Nota II. Maccioni Antonio, Marongiu Enrica), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 12, 1570—1574 (итал.)

Изучена обратимая альдольная конденсация циклопентанона (**I**) с фурфуролом (**II**). Подобраны условия получения продуктов конденсации (**III** и **IV**) 1 молекулы **I** с 1 молекулой **II** и 1 молекулы **I** с двумя молекулами **II**. 25,2 *г* **I** и 9,6 *г* **II** растворяют в 0,36%-ном КОН (охлаждение льдом с солью), выделяют **III** перегонкой в глубоком вакууме, выход 30%, т. пл. 60,5° (из сп.),

остаток после перегонки содержит **IV**. **III** желтеет на свету, спирт. р-р с конц. H_2SO_4 дает красно-коричневую окраску. Семикарбазон **III**, т. пл. 223° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 199° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 112—113° (из CH_3CO_2H); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 251° (из бзл.); оксим, т. пл. 116—117° (из сп.). К 8,4 *г* **I** в 200 *мл* 4%-ного KOH добавляют по каплям при перемешивании 9,6 *г* **II** при ~ 20°. Через 3 часа фильтруют, промывают водой до нейтр. р-ции. Выход **IV** колич., т. пл. 169° (из сп.) Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 28920. Э. Будовский

15276. *Цис-* и *транс-*2-оксициклопентанкарбоновые кислоты. Сообщение II. Лакаса, Паскуаль (Los acidos cis- Y trans-2-hidroxiciclopentanocarbonicos. II. Lacasa Francisco, Pascual José), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 9-10, 551—556 (исп.)

Синтезированы производные *цис*-и *транс*-2-оксициклопентанкарбоновых к-т общей ф-лы $\overline{CH_2(CH_2)_2C(OR')CH}$-COR (I), где R=$OCH_3$, R'=3,5$(NO_2)_2C_6H_3CO$ (**Iа**); R=n-$BrC_6H_4COCH_2O$, R'=H (**Iб**); R=OH, R'-$COCH_3$ (**Iв**); R=n-$BrC_6H_4COCH_2O$, R'=$COCH_3$ (**Iг**); R=OCH_3, R'=H (**Iд**); R=OH, R'=H (**Iе**); R=OC_2H_5, R'=3,5$(NO_2)_2C_6H_3CO$ (**Iж**). *Цис*-**Iа**, т. пл. 103—103,5° и *транс*-**Iа**, т. пл. 69,5—70,5° получены из *цис*-**Iд** и *транс*-**Iд**; *цис*-**Iб**, т. пл. 120,5—121° и *транс*-**Iб**, т. пл. 85—85,5° из *цис*-**Iе** и *транс*-**Iе**. Действие $(CH_3CO)_2O$ на *цис*-**Iе** приводит к *цис*-**Iв**, который без выделения переводят в *цис*-**Iг**, т. пл. 105,5—106,5°. Усовершенствована ранее предложенная методика разделения *цис*- и *транс*-**Iж** (Сообщение I, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2899). Смесь *цис*- и *транс*-**Iж** (~ 4 : 1) перекристаллизовывают 3—4 раза из спирта, получают *цис*-**Iж**, т. пл. 116—116,8°, маточный р-р упаривают до $^1/_3$ начального объема, р-р насыщают *цис*-**Iж** и вновь отфильтровывают *цис*-**Iж**; из фильтрата выделяют *транс*-**Iж**, т. пл. 76—77°. *Цис*-**Iд**, и *транс*-**Iд** получены из *цис*-**Iе** и *транс*-**Iе** и CH_2N_2; *цис*-**Iд**, $n^{25}D$ 1,462, d^{25}_{25} 1,1188; *транс*-**Iд**, $n^{25}D$ 1,456, d^{25}_{25} 1,1129. Значения плотности и n_D подчиняются правилу Ауверса-Скита, значения MR_D — нет. В отличие от соответствующих производных циклогексана, динамич. вязкости при 25° *цис*-**Iд** (0,094 *пуаз*) и *транс*-**Iд** (0,083 *пуаз*) близки между собой. В. Дашунин

15277. О некоторых N-замещенных производных 2-иминоцианоциклопентана. Ламан (Sur quelques dérivés N-substitutés de d'imino-2 cyanocyclopentane. Lamant Maurice), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 15, 1591—1593 (франц.)

При р-ции 2-иминоцианоциклопентана или 2-цианоциклопентана (I) с ароматич. аминами в CH_3COOH (Meyer E., von J. prakt. Chem., 1908, **78**, 497) получены N-замещ. цианимины (II): 2-(N-фенилимино)-цианоциклопентан, т. пл. 105°, 2-(N-*о*-толилимино)-цианоциклопентан, т. пл. 101°, 2-(N-*м*-толилимино)-цианоциклопентан, т. пл. 117°, 2-(N-*n*-толилимино)-цианоциклопентан, т. пл. 119°, 2-(N-2-нафтиламино)-цианоциклопентан, т. пл. 121°. При применении I выход II почти колич. В щел. среде II не изменяются, при pH 1 гидролизуются. При восстановлении II Na в абс. спирте получены (выход 70—80%): 2-аминометил-N-фенилциклопентиламин (III), т. кип. 192° / 19 *мм*, 2-аминометил-N-*о*-толилциклопентиламин, т кип. 190° / 16 *мм*, 2-аминометил-N-*n*-толилциклопентиламин, т. кип. 188° / 15 *мм*. При конденсации с бензальдегидом III дает N-бензилиденииминометил-N-фениламиноциклопентан, т. кип. 244° / 11 *мм*, $n^{13}D$ 1,5995, d^{13}_4 1,062. Л. Бергельсон

15278. К исследованию 1,2-дихлорциклогексана. Бёме, Шмиц (Zur Kenntnis der 1,2-Dichlorcyclohexane. Böhme Horst, Schmitz Rudolf), Chem. Ber., 1955, **88**, № 3, 357—361 (нем.)

При присоединении Cl_2 к циклогексану (**I**) или действии PCl_5 на 2-хлорциклогексанол-1 (**II**) образуется *транс*-1,2-дихлорциклогексан (**III**), загрязненный продуктом хлорирования **I** в аллильное положение — 3-хлорциклогексеном-1 (**IV**), что обусловливает способность неочищ. **III** давать при кипячении с безводн. HCOOH синее окрашивание, характерное для **IV**, и при нагревании с 0,5 н. р-ром NaOH отщеплять 5—10% HCl. Полная очистка **III** достигается кипячением его с р-ром щелочи. Обработка **II** $SOCl_2$ в C_5H_5N ведет к *цис*-1,2-дихлорциклогексану (**V**), также содержащему примесь **IV**, которая легко удаляется перегонкой. Установлено, что **III** и **V**, описанные ранее (Mousseron M. и др., Bull. Soc. chim. France, 1946, **5**, 13, 244; Carroll B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5382; Stevens H. C., Grummit O., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4876), также были загрязнены присутствием **IV**. К охлажд. до — 10° и защищенному от света р-ру 14,2 *г* Cl_2 в 150 *мл* CCl_4 осторожно прибавляют холодный (—10°) р-р 16,4 *г* **I** в 50 *мл* CCl_4 (т-ра не выше 0°) и получают неочищ. **III** (выход 70%), 5 *г* которого перемешивают 2 часа с 0,5 н. р-ром NaOH, точно нейтрализуют H_2SO_4, вновь нагревают с 0,5 н. р-ром NaOH и получают чистый **III**, т. кип. 74—75°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4910, d_{20} 1,1845. Аналогично неочищ. **III** получают по описанной методике (см. ссылку Mousseron M. и др. и Carroll B. и др.). К смеси 20,1 *г* **II** и 12,0 *г* C_5H_5N при охлаждении льдом осторожно прибавляют 18,0 *г* $SOCl_2$, выдерживают при ~ 20° и после перегонки на колонке получают чистый **V**, выход 42%, т. кип. 88°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4965, d_{20} 1,2018. Неперегнанный **V**, так же как и **V**, приготовленный по описанному методу (см. ссылку Carroll B. и др.), содержит **IV**. В. Андреев

15279. Химия полигалоидциклогексанов. Сообщение XXXIX. Синтез дибромтетрахлор- и тетрабромдихлорциклогексанов путем одновременного присоединения брома и хлора к бензолу. Римшнейдер (Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. XXXIX. Mitteilung. Dibromtetrachlor-und Tetrabromdichlorcyclohexane durch gleichzeitige Addition von Brom und Chlor an Benzol. Riemschneider Randolph), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1437—1441 (нем.)

При присоединении Br_2 и Cl_2 к C_6H_6 получается смесь продуктов, из которой выделены: α-, β-, γ-1,2-дибром-3,4,5,6-тетрахлорциклогексан (**I**, **II**, **III**) и α-1,2,3,4-тетрабром-5,6-дихлорциклогексан (**IV**) (Ср. РЖХим, 1955, 26119). Установлены оптимальные условия получения **I**—**IV**. В р-р 4,5 *г* Br_2 в 500 *мл* C_6H_6 вводят Cl_2 и одновременно по каплям Br_2 (20 мин., 10—15°, интенсивное перемешивание, УФ-освещение, конц-ия Br_2 ~ 1%), после отгонки Br_2 и C_6H_6, кипячения остатка с таким кол-вом $CHCl_3$, чтобы ~ 10% осталось нерастворенным, выделяют из фильтрата **I**, выход 40 *г*, т. пл. 165—166° (из трихлорэтилена и сп.). Аналогично при конц-ии Br_2 ~ 6% получено ~ 200 *г* смеси **II** и **III**, которую кипятят с $CHCl_3$ и фильтруют; из остатка (~ 10%) в аппарате Сокслета извлекают **II** трихлорэтиленом, выход 8 *г*, т. пл. 282—285°, фильтрат упаривают, отделяют **I** и **IV**, упаривают досуха и извлекают кипящим CH_3OH 15 *г* **III**, т. пл. 123° (из ацетона с 5% воды и из петр. эф.). К 100 *г* Br_2 прибавляют по каплям 5 *г* C_6H_6 и одновременно пропускают Cl_2 (5 *г* за 10 мин., перемешивание, охлаждение ледяной водой); после удаления избытка Br_2 в вакууме получено 18—20 *г* **IV**, т. пл. 203° (из трихлорэтилена, затем из хлф.). В 10 *г* **II** в 150 *мл* CCl_4 и 50 *мл* $CHCl_3$ пропускают Cl_2 (1 час,— 10°, сильное перемешивание, УФ-освещение); после упаривания р-ра на $^1/_3$, фильтрования и выпа-

ривания досуха получен $C_6H_4Cl_7Br$, т. пл. 260° (из хлф. и *изо*-C_3H_7OH, выход 2 *г*. При хлорировании в тех же условиях 10 *г* I выделено 2 *г* I, а из маточного р-ра — 3 *г* $C_6H_4Cl_7Br$, т. пл. 150° (из хлф. и *изо*-C_3H_7OH). Из I и III при действии щелочи отщепляется 1 HBr + 2 HCl, а из II и IV — 2 HBr + 1HCl. Скорость отщепления HHal (0,02 н. р-р KOH в CH_3OH, 15°) для I выше, чем для III; II почти вовсе не реагирует. Аналогичное изменение устойчивости к щелочи изомеров $C_6H_6Cl_6$ ($\beta > \gamma > \alpha$), а также повышение ее в ряду: α-$C_6H_6Br_6$, IV, I, α-$C_6H_6Cl_6$ согласуется с представлениями о конфигурациях, принятых для I — IV (РЖХим, 1956, 28859). Сообщение XXXVIII см. РЖХим, 1955, 51783. В. Стромский

15280. Химия полигалоидциклогексанов. Сообщение XL. Бромтрихлор- и бромпентахлорциклогексаны из бромциклогексана. Доказательство изменения структуры «кресла» в циклогексане. Римшнейдер, Трибель (Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen, XL. Mitteilung Bromtrichlor- und Brompentachlorcyclohexane aus Bromcyclohexan. Ein Beweis für die Konversion des Cyclohexan-Sessels. Riemschneider Randolph, Triebel W.), Chem. Ber., 1955, 88, № 9, 1442—1450 (нем.)

При ступенчатом хлорировании бромциклогексана (I) выделены: $C_6H_8Cl_3Br$, т. пл. 118°(II) и т. пл. 173°(III), а также $C_6H_6Cl_5Br$, т. пл. 156 (IV). Хлорированием II получен IV, а III—$C_6H_6Cl_5Br$, т. пл. 109—110° (V). При обработке щелочью II образуется хлорбензол и немного 1,4-дихлорциклогексадиена-1,4 (VI), т. пл. 63°, при кипячении IV с Zn-пылью в CH_3OH — только VI. В результате термич. разложения IV (как и при нагревании до ~200° α-$C_6H_6Cl_6$) образуется 1,2,4-трихлорбензол (VII) с примесью 1,2,4,5-тетрахлорбензола; кипячение IV (2,5 часа, 1 н. р-р KOH в CH_3OH) приводит также к VII. III дает при кипячении с Zn-пылью 4,5-дихлорциклогексен-1, присоединяющий Cl_2 или Br_2 с образованием соответственно α-$C_6H_8Cl_4$ (VIII), т. пл. 174°, и α-$C_6H_8Cl_2Br_2$ (IX), т. пл. 173°. IX и II отщепляют в 2 н. KOH в CH_3OH и ацетоне при 40° за 30 мин. 67 и 25% отщепляемого HHal. $C_6H_8Cl_4$, т. пл. 125—126°, в этих условиях также более устойчив, чем VIII. При кипячении V с Zn-пылью из продуктов р-ции выделен 1,2,4,5-тетрахлорциклогексен-1, т. пл. 108°. II — V по хим. и диэлектрич. свойствам аналогичны с тетра- и гексахлорциклогексанами соответственной конфигурации. По аналогии с определением положения брома в хлорбромциклогексанах (см. РЖХим, 1956, 28859) атому Br в II, III и IV приписано *Э*-положение, что соответствует их образованию из I, и приняты следующие конфигурации: для II—1*Э* (Br) 1*П* 4*ЭП* (Cl). III—1*Э* (Br) 2 *Э*4*П*5*П* (Cl), IV — 1*П* (Br) 1*Э*2*ЭП*4*Э*5*Э* (Cl); для V — 1*П* (Br) 1*Э*2*ЭП*4*Э*5*Э* (Cl) с образованием из III через 1*Э* (Br) 1*П*2*ЭП*4*П*5*П* (Cl) путем конверсии. Хлорирование I до тетрахлорпроизводного протекает без заметного отщепления брома. Для получения II, III и IV 740 *г* I хлорировали при 15° и УФ-освещении 56 час. (40 час. до появления кристаллов и затем ежедневно по 5 час.), из масла при разбавлении CH_3OH (1 : 1) и охлаждении выделено дополнительное кол-во кристаллов. Из 107 *г* неочищ. продукта, т. пл. 145°, выделено 36 *г* III, т. пл. 173° (из CH_3OH, трихлорэтилена и CCl_4). Из фракций масла с т. кип. 105—120° / 4 *мм* и 120—130° / 4 *мм* при охлаждении и разбавлении CH_3OH выделено 18 *г* II, т. пл. 118° (из CH_3OH и лед. CH_3COOH), и из маточного р-ра еще 21 *г* неочищ. II. Повторным хлорированием жидких фракций из фракций с т. кип. 100—133° и 133—142° при 1,5 *мм* после разбавления CH_3OH и охлаждения выделено 43 *г* неочищ. IV и 14 *г* чистого IV, т. пл. 156°. При р-ции 2,2 *г* II с 1,4 *г* Cl_2 в 20 *мл* CCl_4 в запаянной трубке на солнечном свету (2 дня) выделено 0,5 *г* IV (из фракции 100—140° / 3 *мм*). 10 *г* III в 80 *мл* CCl_4 хлорировали, как описано для α-1,2,4,5-тетрахлорциклогексана (РЖХим, 1955, 51781), из 5 опытов из фракции 140—150° / 4 *мм* при добавлении CH_3OH (2 : 1) и нескольких капель воды выделено 0,5 *г* V, т. пл. 109—110° (из CH_3OH). В. Стромский

15281. Получение капроновой кислоты сплавлением со щелочью циклогексанола и механизм реакции. Сато, Эндо, Кога, Сингу (カプロン酸の合成に關するシクロヘキサノ1ルのアルカリ溶融反應の研究. 佐藤久之, 遠藤和雄, 古賀光雄, 新宮春男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan Industr. Chem. Sec. 1955, 58, № 2, 132—141 (япон.)

К расплавленному KOH при перемешивании в закрытом железном сосуде при 315—370° прибавляют по каплям циклогексанол (I), охлаждают, нейтрализуют HCl и после перегонки выделяют капроновую к-ту (II), т. кип. 107°/15 *мм*, выход 76% (молярное отношение KOH : I 2,5 : 1, 345—350°, скорость прибавления 0,25 *г* I на 100 *г* KOH через 1 мин.). Р-ция идет незначительно при низком молярном отношении KOH:I или более быстром прибавлении I. При т-ре выше 360° кол-во нижекипящей кислой фракции (НФ) увеличивается, ниже 330° кол-во вышекипящей кислой фракции (ВФ) увеличивается. I получается также щел. плавлением смеси I и циклогексанона (III) при 300—380°, выход II растет с увеличением содержания III. НФ состоит из жирных к-т с четным числом атомов С (CH_3COOH, масляная к-та и т. д.); основными компонентами ВФ являются ω-циклогексилмасляная и капроновая к-ты. Приводятся механизмы основной и побочной р-ций.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1395. К. J.

15282. Аллены. Часть I. Перегруппировка пропин-2-илацетатов. Ландор, Ландор (Allenes. Part I. The rearrangement of prop-2-ynyl acetates. Landor Phyllis D., Landor S. R.) J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1015—1019 (англ.)

Показано, что при пиролизе 1-этинил-2,2,6-триметилциклогексилацетата (I) в силиконовом масле в присутствии ZnO наряду с 1-этинил-2,2,6-триметилциклогексеном (II) (выход 31%, т. кип. 90°/15 *мм*) образуется 2,2,6-триметилциклогексилиденвинилацетат (III) (выход 35%, т. кип. 81 — 83°/0,5 *мм*), а при пиролизе 1-этинил 2,2,6,6-тетраметилциклогексилацетата (т. пл. 96°) соответствующий 2,2,6,6-тетраметилциклогексилиденвинилацетат (IV) является единственным продуктом р-ции (выход 89%, т. кип. 132°/17 *мм*). Строение III и IV подтверждено спектральными данными. Гидролиз III метанольным р-ром HCl (3 часа при ~20°) приводит не к 2,2,6-триметилциклогексилиденацетальдегиду (V), а к изомерному 2,2,6-триметилциклогексен-1-илацетальдегиду (VI) (т. кип. 81-83°/3 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 118—119° (из CH_3OH-хлф.)), строение которого подтверждено спектральными данными. При гидролизе III в течение менее продолжительного времени образуется смесь V, VI и неизмененного III. Аналогичная смесь образуется также при нагревании III с водн. CH_3COOH. При гидролизе IV метанольным р-ром HCl количественно образуется 2,2,6,6-тетраметилциклогексилиденацетальдегид (VII), т. кип. 105—106°/6 *мм*; ДНФГ, т. пл. 181°. Гипсохромный сдвиг карбонильной частоты в ИК-спектре VII по сравнению с V (1655 $см^{-1}$ для V и 1695 $см^{-1}$ для VII), а также меньшая по сравнению с V интенсивность поглощения VII в ультрафиолете объ-

ясняются нарушением планарности еноновой группировки VII, обусловленным пространственными факторами. Взаимодействие 2,4-динитрофенилгидразина с III и IV сопровождается, по-видимому, гидролизом последних, и в результате р-ции образуются соответственно ДНФГ V (т. пл. 181—183° (из хлф.-CH_3OH)) и ДНФГ VII. ДНФГ, полученный из продукта изомеризации 1-этинил-2,2,6-триметилциклогексанола (VIII) под действием HCOOH и описанный ранее (Henbest, Woods, J. Chem. Soc., 1952, 1150) как ДНФГ V, является, по мнению авторов, ДНФГ 1-ацетил-2,2,6-триметилциклогексена-5 (IX). Перегруппировка пропин-2-илацетатов в ацетаты алленового строения протекает, по мнению авторов, через промежуточное шестичленное циклич. состояние (*А*). В случае I (R = H) перегруппировка может протекать одновременно и через промежуточное состояние (*Б*), приводящее после отщепления CH_3COOH к образованию II. Перегруппировка 1-этинилциклогексилацетата протекает, по-видимому, через *Б* и приводит к 1-этинилциклогексену, а при перегруппировке 1-фенилпропин-2-илацетата наряду с небольшим кол-вом коричного альдегида образуются, главным образом, продукты полимеризации. Изучена также изомеризация VIII (5 *г*) под действием 98%-ной HCOOH, приводящая к 1-ацетил-2,2,6-триметилциклогексену (X) (выход 3,4 *г*, т. кип. 86—90°/20 *мм*), который при действии 2,4-динитрофенилгидразина дает IX, т. пл. 152—154° (из CH_3OH-хлф.). Приведены УФ-спектры II, IV, VI, VII, IX и X и ДНФГ V—VII и ИК-спектры III—VII. Л. Хейфиц

15283. Гидролиз С — С-связи у некоторых β-галогенкетонов. Плешек (Hydrolysa vazby C — C u některých β-halogenketonů. Plešek Jaromír., Chem. listy, 1955, **49**, № 12, 1844—1847 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 902—905 (нем.; рез. русс.)

При действии разб. NaOH на 2-(1-хлорциклогексил-1)-циклогексанон-1 (I) образуется ε-циклогексилиденкапроновая к-та (II) за счет гидролиза С — С-связи в цикле. Строение II доказано окислением (3%-ный K_2CO_3, $KMnO_4$) до циклогексанона (III) и адипиновой к-ты и гидрированием до ε-циклогексилкапроновой к-ты (IV). Аналогично гидролиз 4-(1-хлор-3-метилциклогексил)-1-метилциклогексанона-3 (V) дает 3-метил-6-(3-метилциклогексилиден-1)-капроновую к-ту (VI), которая при окислении (3%-ный K_2CO_3, $KMnO_4$) дает 3-метилциклогексанон (VII) и β-метиладипиновую к-ту. При нагревании II с Na_2CO_3 до 300° образуется изомерная ε-циклогексенилкапроновая к-та (VIII), которая при окислении дает деканон-5-дикарбоновую-1,10 к-ту (IX) и не дает III. 100 *г* III насыщают HCl (газом) при т-ре до 30°, через ∼ 12 час. фильтруют, промывают CH_3OH, получают I, выход 80%, т. пл. 42°. В тех же условиях 1-циклогексенилциклогексанон-2 дает также I, выход колич. 50 *г* I перемешивают 2 часа при 40—45° с 225 *мл* 5%-ного NaOH, промывают эфиром, водн. слой подкисляют, извлекают эфиром, получают II, выход 75%, т. кип. 145°/1 *мм*, т. пл. 10°; бензилтиурониевая соль, т. пл. 154—154,5° (из 40%-вого сп.). 10 *г* II в 100 *мл* спирта гидрируют над 0,1 *г* PdO, фильтруют, перегоняют в вакууме, получают V, выход колич., т. пл. 32—33°; амид, т. пл. 114—115°. 26 *г* II нагревают с 1 *г* Na_2CO_3 до отгонки воды, кипятят 40 мин., растворяют в 5%-ном Na_2CO_3, извлекают эфиром, подкисляют. получают VIII, выход 85%, т. кип, 298—300°/745 *мм*, 152°/3 *мм*; амид, т. пл. 98—99° (из сп.). 20 *г* II в 100 *мл* C_6H_6 насыщают HCl (газом) (3 часа), упаривают в вакууме, растворяют в 200 *мл* 5%-ного NaOH, выдерживают 30 мин. при 18°, подкисляют, извлекают эфиром, получают также VIII, выход 80%. 8 *г* VIII в 50 *мл* 5%-ного K_2CO_3 окисляют 13 *г* $KMnO_4$ в 300 *мл* воды, после перегонки с паром остаток фильтруют, упаривают до 100 *мл*, подкисляют, извлекают эфиром, упаривают, растворяют в 30 *мл* горячей воды, получают IX, выход 41%, т. пл. 110—111°. 50 *г* VII насыщают HCl (газом), выдерживают ∼12 час., сырой V обрабатывают 5%-ным NaOH, как в случае I, получают VI, выход 40%, т. кип. 135°/0,5 *мм*; бензилтиурониевая соль, т. пл. 142—143° (из 40%-ного сп.), а также VII, выход 20% и 1-метил-4-(3-метилциклогексенил)-циклогексанон-3, выход 35%. K. Hejno

15284. Приготовление и свойства диоксимов некоторых алкилциклогександионов-1,2. Банкс, Хукер, Ричард (Preparation and properties of some alkyl-1,2-cyclohexanedione dioximes. Banks Charles V., Hooker Donald T., Richard John J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 547—550 (англ.)

С целью поисков новых аналитич. реактивов на Ni и Pd синтезированы диоксимы некоторых циклогександионов-1,2 (ДЦ). Р-р 1 моля соответствующего алкилфенола в 150 *мл* спирта гидрируют над 2 *г* скелетного Ni-катализатора в автоклаве (1—4 часа, 150°, начальном давлении H_2 ∼ 115 *ат*) и получают следующие алкилциклогексанолы (перечисляются заместители, выход в %, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$): 2-метил-, 91,163—165/758, 1,4638; 3-этил-, 92, 185—190/751, 1,4650; 2,5-диметил-, 94,64—65/12, 1,4580; 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 80, 115—123/4, 1,4635. К смеси 1 моля алкилциклогексанола и 1 *л* воды при перемешивании прибавляют 100 *мл* конц. H_2SO_4, затем 1 *л* 10%-ного водн. р-ра $K_2Cr_2O_7$ (55—60°), перемешивают 1 час, экстрагируют эфиром, промывают органич. слой 20%-ным р-ром KOH и получают следующие алкилциклогексаноны (перечисляются заместители, выход в %, т. кип °C/*мм*, т. пл. °C, $n^{20}D$): 2-метил-, 85, 162—165/754,—, 1,4494; 3-этил-, 82, 75—77/12,—, 1,4430; 2,5-диметил-, 82, 176—179/755,—, 1,4447; 4-изопропил-, 81, 84—86/10, —, 1,4562; 4-*трет*-амил-, 84, 110—113/12, 96,—; 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 85, 91—95/1, 102,—. К р-ру 1 моля соответствующего алкилциклогексанона в 300 *мл* спирта при перемешивании осторожно прибавляют р-р 1 моля SeO_2 в 200 *мл* спирта (∼ 70°), кипятят 6 час., еще 6 час перемешивают при ∼ 20° и получают следующие алкилциклогександионы-1,2 (перечисляются заместители, выход в %, т. кип. °C/*мм*, т. пл. °C): 3-метил-, 20, 80—85/12, 62; 4-метил-, 34, 90—95/16, 35; 3-этил-, 19, 90—95/6, 71; 3,6-диметил-, 2, 85—90/6,—; ($n^{20}D$ 1,5002); 4-изопропил-, 29, 77—84/1, 65—70; 4-*трет*-амил-, 38, 111—118/4, 75—80; 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 40, 137—143/1, 90—95. Эти алкилциклогександионы-1,2 обрабатывают водн. (в случае высших гомологов прибавляют 50% спирта) р-ром NH_2OH (Синтезы органич. препаратов, Изд-во ин. лит, 1953, сб. 4, 213) и после кристаллизации из воды, водн. спирта и смеси петр. эфира с C_6H_6 получают следующие ДЦ (диоксимы) (перечисляются заместители, выход в %, т. пл. °C, молярная растворимость $M \cdot 10^4$): 3-метил-, 60, 164—165, 256; 4-метил-, 70, 181—182, 218; 3,6-диметил-, 52, 160—161, 474; 3-этил-, 65, 179—180, 144; 4-изопропил-, 72, 184—185, 41; 4-*трет*-амил-, 80, 202—204, 1,1; 4- (1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 70, 199—201, 0,004. При окислении SeO_2 2-метилциклогексанона получен 3-метилциклогександион-1,2, а не 3-метилциклогексен-3-дион-1,2, как сообщалось ранее (Godchot, Cauquil, Compt. rend., 1936, **202**, 326), что доказано колич. гидрированием. Аналогично из 3-этилциклогексанона получено насыщ. в-во — 3-этилциклогександион-1,2, строение которого подтверждено колич. гидрированием, а также окислением HJO_4 в α-этиладипиновую к-ту. Выход 3,6-диметилциклогександиона-1,2 был низким вследствие значительного побочного образования 3,6-диметилбензохинона-1,2. УФ-

спектры ДЦ очень схожи и содержат один $\lambda_{макс}$ 232 *мμ* (ε 7800—7900). В. Андреев

15285. Восстановление нитроциклогексана до оксима циклогексанона. Петровский (O redukcji nitrocykloheksanu do oksymi cykloheksanonu. Piotrowski A.), Przem. chem., 1956, **12**, № 6, 327—330 (польск).

Обзор. Установлено, что при р-ции нитроциклогексана (I) с $C_6H_5CH_2Cl$ или $NH_2OH \cdot HCl$ в среде конц. HCl выход оксима ниже, чем приведенный в литературе. С лучшим выходом протекает р-ция I с H_2S. Восстановление идет лучше в среде HCl (к-ты), хуже в среде H_2SO_4 и не идет в среде CH_3COOH. Библ. 30 назв. Т. Амбруш

15286. 1-Циклоалкил-2-аминопропаны и этаны Блик, Джонсон (1-cycloalkyl-2-aminopropanes anq ethanes. Blicke F. F., Johnson W. K.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 7, 443—445 (англ.).

Взаимодействием хлорангидридов соответствующих циклоалкилуксусных к-т с $Cd(CH_3)_2$ приготовлен ряд циклоалкилацетонов (ЦА), которые затем действием $HCONH_2$ и HCOOH были превращены в формамидные производные. Последние при восстановлении $LiAlH_4$ дали вторичные амины, а при гидролизе — первичные амины, которые обработкой HCHO и HCOOH были переведены в соответствующие третичные амины. Обработкой 1-циклогептил-2-аминоэтана (I) хлоралем (Blicke F. F., Chi-Jung Lu, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3933) с последующим восстановлением $LiAlH_4$ получен 1-циклогептил-2-метиламиноэтан (II), а метилированием его HCHO и HCOOH приготовлен 1-циклогептил-2-диметиламиноэтан (III). Хлоргидрат 4-метил-1-аминометилциклогексанола, т. разл. 210—211° (из сп. и *изо*-C_3H_7OH) превращают в 4-метилциклопентанон (Tchoubar B., Compt. rend., 1941, **212**, 1033; Bull. Soc. chim. Farnce, 1949, 160), который восстанавливают $LiAlH_4$ в 4-метилциклопентанол (IV), выход 75%, т. кип. 108—112°/40 *мм*. К перемешиваемому р-ру 95,3 *г* **IV** в 450 *мл* C_6H_6 по каплям прибавляют р-р 136,0 *г* PBr_3 в равном объеме C_6H_6, нагревают 1 час при 100°, р-ритель отгоняют, остаток выливают на лед и получают бромистый 4-метилциклогептил (V), выход 79,5%, т. кип. 90—95°/20 *мм*. Циклооктатетраен восстанавливают в циклопентен, который гидробромируют в CH_3COOH и получают бромистый циклооктил (VI), выход 93,5%, т. кип. 104—108°/18 *мм*. Из 2,3 *г* Na, 100 *мл* абс. спирта, 19,2 *г* малонового эфира (**VII**) и 18,2 *г* **V** обычным образом получают диэтиловый эфир 4-метилциклогептилмалоновой к-ты (**VIII**), выход 63%, т. кип. 163—167°/10 *мм*. Смесь 6,0 *г* KOH, 6 *мл* воды и 10,8 *г* **VIII** нагревают 4 часа при 100°, подкисляют конц. HCl и получают 4-метилциклогептилмалоновую к-ту, выход 5,2 *г*, т. пл. 113—114°. К спирт. р-ру C_2H_5ONa (из 11,5 *г* Na и 500 *мл* абс. сп.) прибавляют 90 *г* **VII**, перемешивают 2 часа, прибавляют 95,5 *г* **V** и кипятят 3 дня. Смесь фильтруют, отгоняют р-ритель, к остатку прибавляют р-р 84,0 *г* KOH в 100 *мл* воды, нагревают 3 часа при 100°, подкисляют HCl, экстрагируют, отгоняют эфир, остаток декарбоксилируют нагреванием с 1 *г* Cu-порошка и получают 4-метилциклогептилуксусную к-ту (IX), т. кип. 105—107°/0,7 *мм*. Аналогично из 191 *г* **VI** приготовляют циклооктилуксусную к-ту (X), выход 42,5%, т. кип. 125—129°/0,5 *мм*. Из спиртовых отгонов, полученных в этом синтезе, после разбавления 4 *л* воды и экстракции выделяют 21,0 *г* циклооктена. К охлажд. льдом 0,4 моля $SOCl_2$ по каплям прибавляют 0,3 моля **IX**, кипятят 30 мин. и получают хлорангидрид **IX** (**XI**), выход 87%, т. кип. 114—117°/14 *мм*. Из **XI** действием NH_4OH получают амид **IX**, т. пл. 128—130° (из хлф.). Аналогично приготовляют хлорангидрид **X** (**XII**), выход 88%, т. кип. 128—132°/18 *мм*; амид **X**, т. пл. 130—132° (из хлф.). Действием Cd $(CH_3)_2$ на **XI**, **XII** и хлорангидриды циклогексилуксусной и циклогептилуксусной к-т (Синтезы органич. препаратов, Изд-во ин. лит., М., 1953, сб. 4, 314) получены следующие ЦА (перечисляются циклоалкил, выход в %, т. кип. °С/*мм*, т. пл. семикарбазонов °С): циклогексил, 68, 93—96/26, 173—174; циклогептил, 58, 110—113/18, 178—179; 4-метилциклогептил, 76, 108—112/10, 162—163; циклооктил, 75, 122—128/14, 183—184. Смесь 0,12 моля ЦА, 45, *г* $HCONH_2$ и 20,0 *г* 90%-ной HCOOH кипятят 6 час., отгоняя воду, остаток экстрагируют и получают: 1-циклогексил-2-формамидопропан, выход 61%, т. кип. 177 — 180°/18 *мм*; 1-циклогептил-2-формамидопропан, выход 54%, т. кип. 187—191°/14 *мм*; 1-(4-метилциклогептил)-2-формамидопропан (**XIII**), выход 55%, т. кип. 179—184°/8 *мм*; 1-циклооктил-2-формамидопропан, выход 55%, т. кип. 195—200°/13 *мм*. Следующими путями получают соответствующие циклоалкиламинопропаны (АП): смесь 7,3 *г* **XIII** 50 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды кипятят 2 часа, подщелачивают, экстрагируют и получают первичный амин; 5,9 *г* **XIII** обрабатывают 2,0 *г* $LiAlH_4$ и получают вторичный амин; смесь 3,5 *г* **XIII**, 7,0 *г* 35%-ного формалина и 7,0 *г* HCOOH нагревают 24 часа при 100°, прибавляют 10 *мл*, конц. HCl, упаривают досуха, подщелачивают и получают третичный амин. Так приготовлены следующие АП общей ф-лы $RCH_2CH(CH_3)$ R′R″ (перечисляются R, R′, R″, выход в %, т. кип. °С/*мм*, т. пл. хлоргидратов °С): циклогексил, H, H, 68, 82—85/18, 190—191; циклогексил, H, CH_3, 92, 107—109/40, 127—129; циклогептил, H, H, 72, 97—98/12, 209; циклогептил, H, CH_3, 82, 129—131/40, 135—137; циклогептил, CH_3, CH_3, 76, 122—123/20, 153—154, т. пл. бромметилата 272—273° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.); 4-метилциклогептил, H, H, 68, 99—101/9, 178—180; 4-метилциклогептил, H, CH_3, 78, 105—107/8, 102—103; 4-метилциклогептил, CH_3, CH_3, 82, 109—111/10, т. пл. бромгидрата 128—129°, т. пл. бромметилата 247—251° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.); циклооктил, H, H, 75, 112—115/11, 182—184; циклооктил, H, CH_3, 89, 124—126/14, 129—131; циклооктил, CH_3, CH_3, 80, 137—140/21, т. пл. бромгидрата 140—141°, т. пл. бромметилата 248—250° (из *изо* -C_3H_7OH-эф.). Из 14,0 *г* **I** и 14,7 *г* хлораля получают 1-циклогептил-2-формиламиноэтан (**XIV**), выход 87%, т. кип. 140—145°/0,7 *мм*, 14,7 *г* **XIV** обрабатывают 4,0 *г* $LiAlH_4$ и получают **II**, выход 64,5%, т. кип. 108—109°/20 *мм*; хлоргидрат, т. разл. 182—183°. Смесь 28,2 *г* **I**, 45,0 *г* 89—90%-ной HCOOH и 40,0 *г* 35%-ного формалина обрабатывают, как описано выше, и получают **III**, выход 80%, т. кип. 117—121°/28 *мм*; хлоргидрат, т. разл. 132—133°, бромметилат, т. разл. 242° (из *изо*-C_3H_7OH-эф). В. Андреев

15287. Эпимерные (±)-1,3-диаминоциклогексаны. Хьюгилл, Джефрис (The epimeric (±)-1: 3 diaminocyclohexanes. Hewgill F. R., Jefferies P. R.), J. Chem Soc., 1956, Apr., 805—808 (англ.)

Ранее (Skita, Rössler, Chem. Ber., 1939, **72**, 461) была описана р-ция Курциуса с метиловыми эфирами эпимерных изофталевых к-т (I и II-к-ты) с целью синтеза *цис*-(III)- и *транс*-(IV)-1,3-диаминоциклогексанов. При этом были получены соответствующие гидразиды I и II, которые затем неожиданно (по мнению авторов, вследствие вальденовского обращения) образовали один и тот же диэтилуретан, давший при омылении один диамин с т. кип. 198°. Теперь р-цией Шмидта из I и II приготовлены чистые III и IV, а при повторении прежней работы (см. ссылку) найдено, что инверсия конфигурации при р-ции Курциуса в данном случае не имела места (гидролиз диэтилуретанов заменен

гидрогенолизом дибензилуретанов над скелетным Ni-катализатором). В действительности были получены как оба эпимерных диэтилуретана, так и III и IV, ошибочно принятые за идентичные в-ва, вследствие близости констант. Гидрирование диоксима дигидрорезорцина (V) привело к смеси III и IV, разделенной кристаллизацией пикратов и ацетильных производных. В противоположность ранней работе (см. ссылку) не удалось получить III или IV восстановлением *м*-динитроанилина. Однако при гидрировании N,N′-диацетил-*м*-фенилендиамина (VI) смесь III и IV была получена с хорошим выходом. Конфигурация III и IV подтверждена тем, что III при нагревании с $CO(OC_2H_5)_2$ дал 2,4-диазабицикло-[3,3,1]-нонанон-3 (VII), в то время как IV образовал лишь полимерные продукты. Авторы полагают, что III в водн. р-ре существует в *Э,Э*-конформации, так как значения рK_{a_1} для III (10,36) и IV (10,30) близки. К перемешиваемой смеси 100 *мл* $CHCl_3$, 15 *г* I и 45 *мл* конц. H_2SO_4 при 40° за 3 часа прибавляют 130 *мл* 7,7%-ного р-ра HN_3 в $CHCl_3$ (РЖХим, 1956, 22374), перемешивают еще 4 часа при 50°, разбавляют ледяной водой, подщелачивают NaOH и в органич. слое получают III, выход 3,9 *г*, т. кип. 197—198°/760 *мм*, 46—48°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4911, d_4^{20} 0,9515; диацетильное производное (VIII), т. пл. 263°; ди-*n*-нитробензоильное производное, т. пл. 329—330° (из ацетона); моногидрат дипикрата (получен в водн. р-ре), т. разл. 275° (из воды; испр.); дихлоргидрат (получен в $CHCl_3$), т. пл. $>$ 360° (из сп.). Аналогично получают IV, т. кип. 197—198°/760 *мм*, 46—48°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4957, d_4^{20} 0,9652; диацетильное производное (IX), т. пл. 220—221° (из ацетона); ди-*n*-нитробензоильное производное, т. пл. 240—241° (из ацетона-гексана); дипикрат, т. разл. 269° (из воды; испр.); дихлоргидрат, т. разл. 330° (из сп.). Дигидразид I (т. пл. 270—272°) через диазид превращают в диэтилуретан (т. пл. 146—147°) и дибензилуретан (X), т. пл. 189—190° (из бзл.). Р-р 1 *г* X в спирте и 0,5 *г* скелетного Ni-катализатора (W7) встряхивают 3 часа в атмосфере H_2 при 70° и давл. $\sim$72 *ат* и получают III. Дигидразид II (т. пл. 125—126°) через диазид превращают в диэтилуретан (т. пл. 146—147°) и дибензилуретан, т. пл. 126,5—127,5° (из CH_3OH) или 108° (из бзл.-гексана), которые при аналогичном гидрогенолизе или гидролизе дали IV. Р-р 2,1 *г* V в CH_3COOH встряхивают 14 час. в атмосфере H_2 с 0,4 *г* Pt (из PtO_2) и получают 1,3 *г* смеси III и IV, из которой приготовляют неочищ. пикрат, растворяют его в миним. кол-ве кипящей воды, охлаждают до 30°, фильтруют и получают в осадке 1,2 *г* пикрата III, а в фильтрате 0,2 *г* пикрата IV. Из этой же смеси III и IV приготовляют смесь VIII и IX, 0,56 *г* которой растворяют в 1 *мл* горячего спирта, разбавляют 30 *мл* этилацетата и получают в осадке 0,26 *г* VIII, а в фильтрате 0,035 *г* IX. 10 *г* VI гидрируют над Pt (из PtO_2) при 200° и $\sim$72 *ат* и получают смесь в-в, из которой выделяют 4,6 *г* VIII и 1,9 *г* IX. Смесь 0,5 *г* III и 0,5 *г* $CO(OC_2H_5)_2$ нагревают 8 час. при 200° в запаянной трубке и получают 0,1 *г* VII, т. пл. 315—316° (из CH_3OH-эф.). При кипячении III с $COCl_2$ в смеси воды и толуола или при оставлении р-ра III в $CHCl_3$ при 0° в присутствии $N(C_2H_5)_3$ получают лишь хлоргидрат III. В этих же условиях действие $ClCOOC_2H_5$ на III привело к образованию смеси соответствующих диэтилуретана и хлоргидрата. Р-ция III с NH_2CONH_2 (Mulvaney, Evans, Ind. Eng. Chem., 1948, **40**, 393) не дала индивидуальных продуктов, а при действии 2 молей HN_3 на ангидрид I выделено 15% III и 50% *цис*-3-амино-циклогексанкарбоновой к-ты.

В. Андреев

15288. **Химическое строение и изомеризация октахлорциклогексенонов.** Д е н и в е л л ь, Ф о р (Constitution chimique et isomerisation des octochlorocyclohexénones. D e n i v e l l e L é o n, F o r t R o l a n d), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 19, 2359—2362 (франц.)

Ранее (см. РЖХим, 1956, 53748) при хлорировании пентахлорфенола (I) в р-ре CH_3COOH было получено в-во с т. пл. 105—106°, которое было названо «октахлорциклогексеноном δ» (II). При хлорировании I без р-рителя в присутствии $SbCl_5$ была получена смесь II и «октахлорциклогексенона γ» (III) с т. пл. 85°. В настоящее время на основании данных элементарного анализа и сравнения УФ- и ИК-спектров II и III со спектрами соответствующих гексахлорциклопентенонов (см. Brederode H. van и др., Recueil trav. chim. Pays-Bas, 1949, 68, 384 и РЖХим, 1955, 51244) авторы приписывают II строение 2,2,3,4,5,5,6,6-октахлорциклогексен-3-она, а III строение 2,3,4,4,5,5,6,6-октахлорциклогексен-2-она. При нагревании II в р-ре CCl_4 с безводн. $AlCl_3$ образуется III, что указывает на большую устойчивость сопряженной структуры III. Отмечена различная реакционноспособность II и III. Так, на холоду II легко восстанавливается HJ до I, в то время как в тех же условиях восстановление III почти не идет. Авторы считают, что повышенная реакционноспособность II связана с подвижностью двух пар α-атомов (по отношению к карбонилу) хлора, что также является подтверждением правильности структурной ф-лы II.

В. Антонов

15289. **Новые полихлорпроизводные, содержащие кольцо 1,4-эндометиленциклогексана.** П е р и (Nuovi derivati policlorurati comprendenti l'anello dell' 1-4-endometilencicloesano. P e r i C e s a r e A u g u s t o), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 9-10, 1118—1140 (итал.)

С целью получения синергистов хлордана диеновой конденсацией 1,1-ди-R-2,3,4,5-тетрахлорциклопентадиена (I R = Cl, II R = OCH_3, III R = OC_2H_5) с различными диенофилами (ДФ) синтезирован ряд соединений, структурно родственных хлордану. В качестве ДФ применялись циклопентадиен (IV), *цис*-дихлорэтилен (V), 4-хлор-3,6-эндометиленциклогексен-1 (VI), малеиновый ангидрид (VII), диметиловый (VIII), диэтиловый (IX) или диизопропиловый эфир малеиновой к-ты (X), бутадиен (XI), фуран (XII) и тиофен (XIII). I не конденсируется с кротоновым альдегидом, диметилакриловой к-той, 1,1,1-трихлор-2-метилпропеном, экзахлорпропеном, изосафролом, фурфуриловым спиртом, фурфуролом, бисдиметиламиномалеатом, XIII и т. д. Не удалось получить также окись 2,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-эндометилен-3а, 4,7, 7а-тетрагидроиндена, в случае же 4,5,6,7,8,8,-гексахлорпроизводного (XIV) окись получена. IV в CCl_4 добавляют по каплям к 18%-ному NaClO при $<$ 20° и сильном перемешивании, нижний слой перегоняют, выход I 75%. Смесь 5 *г* XIV и 80 *мл* 5%-ного р-ра надбензойной к-ты в $CHCl_3$ выдерживают 120 час. в темноте при 15° и выливают в 10%-ный Na_2CO_3. Органич. слой упаривают, получают 3 *г* 1,2-окиси, т. пл. 235° (из сп.). 6,2 *г* XIV в 20 *мл* CCl_4 бромируют 3 *г* Br_2 в 20 *мл* CCl_4 при 0°, выливают в воду, нижний слой упаривают, получают 5 *г* 1,2-дибром-4,5,6,7,8,8-гексахлор-4,7-эндометилен-3а,4,7,7а-тетрагидроиндана, т. пл. 65° (из CH_3OH). 29,5 *г* I, 5 *мл* толуола и 11 *г* V нагревают в запаянной трубке (180°, 5 час.), разгонкой выделяют 10 *г* 1,2,3,4,5,6,7,7-октахлор-1,4-эндометиленциклогексена-2, т. кип. 150—156°/0,6—0,5 *мм*. 12,8 *г* VI нагревают (130°, 6 час.) с 27,3 *г* I, получают 25 *г* 1,2,3,4,6,10,10-гептахлор-1,4, 4а,5,6,7,8,8а-октагидро-1,4,5,8-диэндометиленнафталина, т. кип. 174—177°/0,3 *мм*, т. пл. 92—94° (из CH_3OH). 54 *г* аддукта I с VII (XV) растворяют в разб. NaOH, подкисляют разб. HCl, при pH 4 выпадает моно-Na соль, затем 1,2,3,4,7,7-гексахлор-1,4-эндометиленциклогексен-2-дикарбоновая-

5,6 к-та (XVI), т. пл 207—210° (из разб. CH_3OH, в запаянном капиляре). Диметиловый эфир **XVI** получают взаимодействием 3 *г* **XV** в 10 *мл* эфира с 20 *мл* 6%-ного р-ра CH_2N_2 при 0°, выход 2,8 *г*, т. пл. 80—81° (из петр. эф.), или нагреванием (8 час.) эквимолярных кол-в **I** и **VIII** в толуоле. 13,7 *г* **I** кипятят 8 час. в 10 *мл* толуола с 10 *г* **X**, р-ритель отгоняют, получают 15 *г* диизопропилового эфира **XVI**, т. кип. 150°/0,5 *мм*, т. пл. 96—97° (из CH_3OH). 21 *г* **XV** нагревают (150—160°, 7 час.) с 12 *г* PCl_5, перегоняют, фракцию 194—196°/23 *мм* обрабатывают бензином (т. кип. 60—90°), получают 15 *г* монохлорангидрида **XVI**, т. пл. 135°—136° (из бзн.). 5,5 *г* **XV** быстро нагревают до 260° с 5 *г* $(NH_4)_2CO_3$, промывают водой, выход имида (**XVII**) 2,2 *г*, т. пл. 272—274° (из сп.). 2 *г* **XVII** в 10 *мл* 3%-ного NaOH перемешивают 3 часа при 20—25° с 1 *г* $ClSCCl_3$, получают 1 *г* N-трихлорметилтиолимида, т. пл. 233—234° (из сп.). 13,7 *г* **I** нагревают (130—135°, 7 час.) с 5 *г* **XII**, получают 5 *г* в-ва, т. пл. 277—280° (из бзл.), которому на основании анализа придана структура додекахлор октагидро диэндометилендибензофурана. Действием 6,5%-ного р-ра CH_2N_2 в эфире на 4,5,6,7,8,8-гексахлор-3а, 4,7,7а-тетрагидро-4,7-эндометилениндандикарбоновую-1,3 к-ту получен диметиловый эфир, т. пл. 144—147°. (Получение **II** из **I** см. Krynitsky, Bost, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1919). 11 *г* **IV** в 25 *мл* толуола добавляют по каплям к 40 *г* **II** в 25 *мл* толуола, кипятят 2 часа, получают 38 *г* 4,5,6,7-тетрахлор - 8, 8-диметокси -4,7-эндометилен-3а,4,7а-тетрагидроиндена (**XVIII**), т. кип. 146°/2 *мм*. 67 *г* 10%-ного р-ра Cl_2 в CCl_4 прибавляют за 20 мин. при 20° к р-ру 16 *г* **XVIII** в 25 *мл* CCl_4, через 5 час. промывают водой с $NaHSO_3$, получают 22 *г* 1,2-дихлорпроизводного **XVIII**, т. кип. 154°—156°/0,6 *мм*. Бромирование **XVIII** в аналогичных условиях дало очень вязкое масло, данные анализа которого на Cl и Br согласуются с 1,2-дибромпроизводным **XVIII**. Р-р 5 *г* **XVIII** в 100 *мл* р-ра надбензойной к-ты в $CHCl_3$ оставляют на 10 суток при 20° в темноте, промывают 3%-ным NaOH и водой, получают 3 *г* 1,2-окиси **XVIII**, т. кип. 140—143°/0,5 *мм*. Кипячением 13,2 *г* **II** с 7,2 *г* **VIII** в 10 *мл* толуола получают 9 *г* диметилового эфира 1,2,3,4-тетрахлор-1,4-диметокси - эндометиленциклогексен - 2 - дикарбоновой-5,6 к-ты (**XIX**, к-та), т. кип. 168—170°/0,5 *мм*, т. пл. 103—104° (из CH_3OH). Диэтиловый эфир **XIX** получают кипячением (9 час., толуол) 13,2 *г* **II** и 8,6 *г* **IX**, выход 8 *г*, т. пл. 81°. Аналогично из 13,2 *г* **II** и 10 *г* **X** получают диизопропиловый эфир **XIX**, т. кип. 160—170°/0,5—0,6 *мм*, т. пл. 124—125°. 23 *г* ангидрида **XIX** (см. Newcomer, McBee, J. Amer. Chem. Soc, 1949, **71**, 949) смешивают с 23 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и быстро нагревают до 250°, промывают водой, получают 13 *г* имида **XIX** (**XX**), т. пл. 226—228°. Из 3,6 *г* **XX** аналогично **XVII** получают 2 *г* N-трихлорметилтиолимида т. пл. 200—201° (из этанола). Из 3,6 *г* **XX** действием диметил- и диэтилсульфата соответственно получают 1,9 *г* N-метильного, т. пл. 159—160° (из. сп.), и 1 *г* N-этильного производного, т. пл. 133—134° (из бзн). Аддукт **II** с **VI** получен аналогично аддукту **I** с **VI**, т. кип. 150—155°/0,4—0,5 *мм*, т. пл. 113—114° (из CH_3OH). Смесь 26,4 *г* **II** и 13 *г* **XI** нагревают при 140° 3 часа, получают 1 *г* *бис*-(2,3,4,5-тетрахлор-2,5- диметоксиэндометиленциклогексен-3-ила), т. пл. 206—207° (из сп.). При конденсации 26,4 *г* **II** с 10 *г* **XII** получают 16,5 *г* аддукта с т. пл. 243°. (из бзл.). 26,4 *г* **II** нагревают с 15 *г* **XIII** (140°, 8 час.), получают несколько граммов аддукта 2 молей **II** с 1 молем **XIII**, т. пл. 310°—311° (из бзл.). **III** получен из **I** действием этилата Na (см. ссылку выше). 15 *г* **IV** в 25 *мл* $CH_3C_6H_5$ добавляют по каплям (30 мин.) к 58 *г* **III** в 25 *мл* $CH_3C_6H_5$, кипятят 2 часа, получают 45 *г* 4,5,6,7-тетрахлор-8,8-диэтокси-4,7-эндометилен-3а, 4,7,7а-тетрагидроиндена (**XXI**), т. кип. 121—127°/0,8—0,9 *мм*, т. пл. 49—50° (из CH_3OH). Р-р 3,4 *г* Cl_2 в 20 *мл* CCl_4 добавляют по каплям к 18 *г* **XXI** в 30 *мл* CCl_4 при 20—25°, получают 9,2 *г* 1,2-дихлорпроизводного, т. кип. 135—140°/0,8 *мм*. 3 *г* Br_2 в 5 *мл* CCl_4 понемногу добавляют к 5 *г* **XXI** в 5 *мл* CCl_4 при 20—25°, получают 6,5 *г* масла, т. пл. 114—115° (из CH_3OH). Из 5 *г* **XXI** получено 3 *г* 1,2-окиси (аналогично окиси **XVIII**), т. пл. 88—89° (из CH_3OH). 29,2 *г* **III** кипятят 1,5 часа с 12 *г* **VII** в 100 *мл* ксилола, охлаждают до 10°, получают 26 *г* неочищ. ангидрида (**XXII**), т пл. 219—220° (из бзл.). Ангидрид (2,9 *г*) омыляют в к-ту 30 *мл* горячего 3%-ного NaOH, к-ту осаждают разб. HCl в виде дигидрата с т. пл. 125—130°, безводн., т. пл. 210—211° (из ацетона, в запаянном капилляре). 14,5 *г* **III** нагревают 8 час. с 7,2 *г* **VIII** в 10 *мл* толуола, получают 12 *г* аддукта, т. кип. 151—155°/0,6 *мм*, т. пл. 80° (из CH_3OH). 14,5 *г* **III** кипятят 13 час. с 8,6 *г* **IX** в 10 *мл* толуола, получают 8 *г* аддукта, т. кип. 164—166°/0,4 *мм*, т. пл. 71° (из CH_3OH). Аналогично проводят р-цию с **X**, аддукт имеет т. кип. 180°/0,5 *мм*, т. пл. 94—96° (из CH_3OH). 10 *г* **XXII** нагревают с 18 *г* $(NH_4)_2CO_3$ до 260°, по охлаждении промывают водой, получают 5 *г* имида, т. пл. 170° (из сп.). 3,8 *г* имида в 25 *мл* 3%-ной NaOH перемешивают 1 час при 15° с 1,8 *г* $ClSCCl_3$, получают 1,8 *г* трихлорметилтиолимида, т. пл. 195—196° (из сп.). 29 *г* **III** нагревают 6 час. до 125—130° с 15 *г* **VI**, получают 26 *г* аддукта, т. кип. 145—150°/0,5—0,6 *мм*, т. пл. 110—111° (из CH_3OH). Аналогично аддуктам **II** из 11,5 *г* **XI** и 25,8 *г* **III** получено 8 *г* аддукта, т. пл. 235—237° (из бзл.); из 14,5 *г* **III** и 5 *г* **XII**—6 *г* аддукта, т. пл. 141—143° (из CH_3OH); из 58,2 *г* **III** и 30 *г* **XIII**—2 *г* аддукта, т. пл. 177—179°.

Э. Будовский

15290. Синтез изомера умбеллулона. Смит, Истман (Synthesis of an isomer of umbellulone. Smith Howard E., Eastman Richard H.) J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 830 (англ.)

Синтезирован изомер умбеллулона (**I**)—4-изопропил-1-метилбицикло-(0,1,3)-гексен-3-он-2 (**II**). Совпадение УФ-спектров **II** и **I** подтверждает предложенное ранее строение **I** (Semmler F. W., Ber., 1907, **40**, 5017). Из диазометилизопропилкетона и метилметакрилата получают пиразолиновое производное, термич. разложение которого приводит к 1-карбометокси-2-изопропил-1-метилциклопропану (**III**), выход 35%. Из смеси *цис*- и *транс*-изомеров, полученных щел. гидролизом **III**, выделяют *транс*-2-изопропил-1-метилциклопропановую-1 к-ту (**IV**), т. пл. 56—57°, строение которой доказано окислением в *транс*-1-метилциклопропандикарбоновую-1,2 к-ту. С CH_3CdJ **IV** дает 1-ацетил-2-изопропил-1-метилциклопропан, т. кип. 120—122° / 2 *мм*, $n^{21}D$ 1,4670, который в присутствии разб. щелочей превращается в **II**, т. кип. 54° / 1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4853.

Л. Влэдуц

15291. О би- и полициклических азуленах. XX. Азулены буроугольного дегтя. Трейбс, Крумбхольц (Über bi- und polycyclische Azulene. XX. Die Azulene des Braunkohlenteers. Treibs Wilhelm, Krumbholz Karla), Liebigs Ann. Chem., 1955, 595, № 3, 208—211 (нем.)

Описано выделение азулена (**I**), гвайазулена (**II**) и 4,8-диметилазулена (**III**) из среднего погона (т. кип. 180—350°) буроугольного дегтя. Среднюю фракцию дегтя (d_{20} 0,959) разбавляют бензином (1 : 1), промывают 10%-ными р-рами NaOH и H_2SO_4 для удаления фенолов и оснований и фракционируют при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Из фракции с т. кип. 110—150°/13 *мм* повторной разгонкой выделяют две синеокрашенные фракции: А (т. кип. 110—112°/13 *мм*) и В (т. кип. 127—130°/13 *мм*.) Фракцию А разбавляют равным объемом петр. эфира, взбалтывают с 80%-ной H_3PO_4, полученный комплекс разлагают льдом (операцию повторяют дважды), 5 раз хроматографируют над

Al_2O_3 (колонка 80 *см*), вымывают петр. эфиром и получают **I**; фракцию В экстрагируют H_3PO_4, полученный комплекс промывают петр. эфиром, разлагают льдом (операцию повторяют дважды) и 6 раз хроматографируют над Al_2O_3. Выделенный **II** для очистки несколько раз переводят в тринитробензолат (разлагают хроматографированием на Al_2O_3) до получения комплекса с т. пл. 151,5°. Маточные р-ры тринитробензоата **II** в петр. эфире дважды хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют **III**; тринитробензолат, т. пл. 179—180°. Приводятся спектры поглощения в видимой области **I**, **II** и **III**. Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 6743.
Н. Беликова

15292. **Влияние заместителей на реакции в ряду бифенила, в особенности на замещение в ядре. Мидзуно** (ビフエニルの反應, 特に核置換反應に對する置換基の影響. 水野慶行), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan., 1956, **14**, № 28, 479—487 (япон.)
Обзор. Библ. 71 назв. М. А.

15293. **Каталитические реакции в присутствии металлического алюминия. 1. Алкилирование бензола бромистыми алкилами. Турова-Поляк М. Б., Маслова М. А.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2185—2188
Исследовано алкилирование C_6H_6 бромистыми этилом (**Iа**), *н*-пропилом (**Iб**) и *н*-бутилом (**Iв**) в присутствии комплексного соединения (**II**), образующегося при алкилировании C_6H_6 с металлич. Al (Азатян В. Д., Докл. АН СССР, 1948, 59, 901; РЖХим, 1954, 16235). Установлена возможность многократного (3—4 раза) использования **II** в качестве катализатора, причем выход этилбензола в некоторых случаях, выше, чем при применении Al. Увеличение содержания C_6H_6 в реакционной смеси (опыты с Al) от 3 : 1 до 6 : 1 повышает выход алкилбензолов (АБ); дальнейшее увеличение кол-ва C_6H_6 не повышает выход АБ. Увеличение мол. веса **I** способствует повышению выхода АБ (даны **I**, выход АБ в % в расчете на **I** при оптимальных условиях): **Iа**, 68,5 (95% этилбензола, 5% полиэтилбензолов), **Iб**, 76,5 (92,3% пропилбензола, 7,7% полипропилбензолов), **Iв**, 83,7. Последние результаты противоречат полученным ранее (Долгов Б. Н. и др., Ж. общ. химии, 1951, 21, 509). **I** получали по методике, описанной ранее (Азатян В. Д., см. ссылку выше). В типичном опыте смесь C_6H_6, **I** и Al-стружек (0,01 *г-атома* на 1 моль **I**) нагревали 1,5—2 часа (65—72° в случае **Iа**, 75—80° — **Iб** и 82—85°—**Iв**); после самопроизвольного понижения т-ры на 5—10° через 10—15 мин. нагревали 35—40 мин. до 70—80°и оставляли на 2 часа при ~20°. Углеводородный слой сливали с **II** и выделяли АБ. При использовании **II** к нему тотчас добавляли новую порцию реагентов и нагревали до 50—55° несколько минут.
А. Кизилова

15294. **Фтористый бор как катализатор в органической химии. XII. Алкилирование бензола псевдобутиленом в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Завгородний С. В., Швецова Л. С., Хромых Б. С.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2180—2184
Изучена р-ция алкилирования C_6H_6 (**I**) псевдобутиленом (**II**) в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (**III**) при различных молекулярных соотношениях **I** : **II** : **III** и т-рах (30—80°). Оптимальные условия р-ции, при которых получено 83% алкилата, содержащего 83—87% *втор*-бутилбензола (**IV**) и 10—24% *n*-ди-*втор*-бутилбензола (**V**): 30° и соотношение от 4,5 : 1 : 0,4 до 3,5 : 1 : 0,3. При соотношении 0,6 : 1 : 0,1 получен алкилат с содержанием **V** 41%. Изменение т-ры от 30 до 60° не оказывает особого влияния на р-цию. **III** может быть использован несколько раз; активность **III** восстанавливается при пропускании BF_3. В смесь **I** и **III** пропускали **II** (перемешивание) со скоростью 1,5—6 *л / час*. Через 1,5—3 часа **III** отделяли, алкилат промывали 5%-ным Na_2CO_3 и фракционировали; **IV**, т. кип. 171—173° $n^{20}D$ 1,4890, d_4^{20} 0,8620; **V**, т. кип. 104—107° / 5—6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4872, d_4^{20} 0,8583. **IV** идентифицирован переведением в *n*-*втор*-бутилацетанилид (нитрование **IV**, восстановление до амина и ацетилирование последнего). **V** окислен 30%-ной HNO_3 до терефталевой к-ты, идентифицированной этерификацией ее в диметиловый эфир.
А. Кизилова

15295. **Конденсация стирола с бензолом. Цукерваник И. П., Гарьковец Т. Г.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1653—1655
Конденсация стирола (**I**) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ приводит к 1,1-дифенилэтану (**II**); строение **II** подтверждено окислением (CrO_3 в CH_3COOH) до $(C_6H_5)_2CO$. Дибензил (**III**) получен радикальным присоединением HBr к **I** и последующей конденсацией $C_6H_5CH_2CH_2Br$ (**IV**) с C_6H_6. К 1 *г* $AlCl_3$ в 400 *мл* C_6H_6 за 2 часа при 40° прибавляют 10 *г* **I** в 150 *мл* C_6H_6, выливают в воду, получают **II**, выход 50%, т. кип. 268—270°, $n^{20}D$ 1,5760, d_4^{20} 1,0030. К 450 *мл* C_6H_6 и 2,5 *г* $AlBr_3$ в токе HBr прибавляют (2 часа, 10—15°, кварцевая колба, освещение лампой ПРК-2) 10 *г* **I** и 0,34 *г* $(C_6H_5)_2NH$ в 150 *мл* C_6H_6, получают **IV**, выход 73%, т. кип. 100—102°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5533, d_4^{20} 1,3032. В аналогичном опыте без освещения получают $C_6H_5CHBrCH_3$ (**V**), выход 76%, т. кип. 113—114° / 35 *мм*, $n^{20}D$ 1,5460, d_4^{20} 1,3470. 12,4 *г* **IV**, 25 *мл* C_6H_6 и 2,5 *г* $AlBr_3$ нагревают 3 часа при 40—50°, выход **III** 97%. Аналогично **V** дает **II**.
В. Беликов

15296. **Гидрирование бензола и алкилбензолов. Шуйкин Н. И., Бердникова Н. Г.** (Hydrogenation of benzene and alkylbenzenes. Shuykin N. I., Berdnikova N. G.), Research, 1956, **9**, № 4, 132—137 (англ.)
См. РЖХим, 1955, 28863.

15297. **Металлоорганический синтез дибифенилалканов и их гидрогенизация. Петров А. Д., Каплан Е. П., Летина З. И.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1245—1248
Магнийорганич. синтезом из $4\text{-}C_6H_4C_6H_4Br$ (**I**) и $RCOOC_2H_5$, где $R{=}C_3H_7$ (**IIа**), $R{=}C_6H_{13}$ (**IIб**) получены $(4\text{-}C_6H_5C_6H_4)_2C(OH)R$ (**IIIаб**). При аналогичной р-ции с $CH_3COOC_2H_5$ выделен $(4\text{-}C_6H_5C_6H_4)_2C = CH_2$ (**IV**), а не карбинол. **IIIа,б** гидрированием над медно-хромовым катализатором (К-1) превращены в $(4\text{-}C_6H_5C_6H_4)_2CHR$ (**Vа, б**), а затем со скелетным Ni (к-2) в $(4\text{-}C_6H_{11}C_6H_{10})_2CHR$ (**VIа,б**). **IV** и кватрофенил (**VII**) с К-2 дают соответственно $(4\text{-}C_6H_{11}C_6H_{10})_2CHCH_3$ (**VIII**) и гидрюр **VII**. Отмечено падение т. заст. в ряду **VIII**, **VIа**, **VIб**. К 24 *г* Mg в 100 *мл* кипящего эфира по частям прибавляют 250 *г* 1 в I *л* эфира (р-ция начинается через 5 час.), по окончании р-ции добавляют 40 *г* $CH_3COOC_2H_5$ при ~20°, нагревают 12 час., разлагают 10%-ной CH_3COOH, из эфирн. р-ра после фильтрования выделяют 70 *г* **IV**, т. пл. 205° (из изооктана (**IX**). Аналогичной р-цией из 24 *г* Mg, 233 *г* **I** и **IIа** получено 80 *г* **IIIа**, т. пл. 132° (из **IX**); из 24 *г* Mg, 250 *г* **I** и 81 *г* **IIб** в 800 *мл* эфира —60 *г* **IIIб**, т. пл. 115° (из петр. эф.), 51 *г* **IIIа** гидрируют с 10 *г* К-1 в 250 *мл* ксилола (начальное давл. (НД) H_2 120 *ат*, 240—250°), выход **Vа** 45 *г*, т. пл. 78° (из **IX**). Аналогично из 30 *г* **IIIб** с 5 *г* К-1 (НД 95 *ат*, 240—250°), получено 28 *г* **Vб**, т. пл. 70° (из **IX**). 70 *г* **IV** в 200 *мл* диметилциклогексана (**X**) гидрируют с 5 *г* К-2 (Нд 110 *ат*, 210°), выход **VIII** 63 *г*, т. пл. 46°, т. кип. 218—220°/5 *мл*. Аналогично из 25 *г* **Vа** в 170 *мл* **X** с 3 *г* К-2 (НД 110°, 200°) получено 22 *г* **VIа**, т. заст. 20°, т. кип. 233—235°/5 *мл*., d_4^{20} 0,9475, d_4^{50} 0,9293; из 28 *г* **Vб** в 150 *мл* **X** с 4 *г* К-2 (НД 100 *ат*, 200°) — **VIб**,

т. заст. 2°, d_4^{20} 0,4317, d_4^{50} 0,9131; из 72 *г* **VII** в 190 *мл* **X** с 10 *г* К-2 (НД 120 *ат*, 290°)— гидрюр **VII**, т. пл. 135°. **I** получен действием Br_2 на дифенил в лед. CH_3COOH, очищен перегонкой и перекристаллизацией из CH_3OH. Приведены значения вязкости **VIа,б** при 50° и 100°. М. Чельцова

15298. О получении «полибензилов» и «полистильбенов». Шмитт, Буатар, Сюке, Комуа (Sur la préparation de «poly-benziles» et de «polystilbènes». Schmitt Josef, Boitard Jean, Suquet Michel, Comoy Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 649—651 (франц.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1956, 32432; 1957, 855) исследована межмолекулярная самоконденсация $C_6H_5CH_2COCl$ с образованием полидезоксибензоинов (см. ссылку выше) с различной длиной цепи и последующая конденсация по Фриделю — Крафтсу с C_6H_6, толуолом и анизолом. Окисление метиленовых групп в полученных *п*-$C_6H_5CH_2COC_6H_4CH_2COC_6H_4$ R = *n* (**Iа—в**) (здесь и далее **а** R = H, **б** R = CH_3) **в** R = OCH_3) и *м*-$C_6H_5CH_2COC_6H_4CH_2COC_6H_4R$-*n* (**IIа — в**) SeO_2 в кипящей CH_3COOH по методу, описанному ранее (Hatt и др., J. Chem. Soc., 1936, 93), дает с хорошими выходами тетракетоны *п*-$C_6H_5COCOC_6H_4COCOC_6H_4R$-*n* (**IIIа — в**) и *м*-$C_6H_5COCOC_6H_4COCOC_6H_4R$-*n* (**IVа — в**), а также гексакетоны *п*-$C_6H_5COCOC_6H_4COCOC_6H_4$ ($COCOC_6H_4R$-*n*)-*n* (**Vа — в**). Предложен общий метод получения полистильбенов восстановлением (постепенное нагревание до 270°) кетонов со стехиометрич. кол-вом (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в нейтр. среде без р-рителя, при одновременной дегидратации образующегося спирта; полистильбены отделяют от алюмината обработкой к-той или щелочью или перегонкой. Получены *бис*-стильбены *п*-$C_6H_5CH{=}CHC_6H_4CH{=}$ $={CH}C_6H_4R$-*n* (**VIа — в**) и *м*-($C_6H_5CH = CH$) $C_6H_4CH =$ $= CHC_6H_4R$-*n* (**VIIа — в**), а также *трис*-стильбены параряда $C_6H_5CH = CHC_6H_4CH = CHC_6H_4$ $CH = CHC_6H_4R$-*n* (**VIIIа — в**). Приведены соответственно т. пл. в °С **III — VIII**: **а** 126, 87, 212, 270, 166, > 350; **б** 107, 87, 188, 276, 165, > 350; **в** 137, 91, 188, 272, 153—154, > 300. **I** и **II** легко реагируют с магнийорганич. соединениями; так, действием CH_3MgJ на **Iб** получены *п*-$C_6H_5CH =$ $= C(CH_3)C_6H_4CH = C(CH_3)C_6H_4CH_3$-*n*, т. пл. 143°. А. Кизилова

15299. Синтез и свойства эфиров многоатомных фенолов. Санин П. И., Ульянова А. В., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 274—276

С целью установления зависимости активности в-в, способных понижать температурный предел текучести (ТПТ) парафинистых масел, от строения, синтезированы простые эфиры многоатомных фенолов общей ф-лы *м*-, *о*- или *п*-ROC_6H_4OR' (**I — III**) и 1,3,5-$(RO)_3C_6H_3$ (**IV**) нагреванием спирт. р-ра соответствующего фенола, галоидного алкила и КОН. ТПТ увеличивается по мере увеличения числа R и R′, напр., депрессия ТПТ равна 0 у **I**, R = C_8H_{17}, R′ = H (**Iа**), повышается у **I**, R = R′ = $= C_{18}H_{37}$ (**Iб**), и равна 12 у **IV**, R = C_8H_{17} (**IVа**). Активность **I** повышается с увеличением числа С-атомов в R и R′, но до определенного предела, при котором растворимость **I** в масле падает настолько, что **I** сам начинает принимать участие в структурообразовании (напр., **Iб**). Среди **I — III**, R = R′ = C_8H_{17} (**Iв, IIа, IIIа**) наиболее активен **I**. Увеличение разветвленности R и R′ понижает ТПТ: напр., для **Iв** депрессия 6, для **I**, R=R′= $= CH(CH_3)C_6H_{13}$ (**Iг**), 2, для **I**, R = R′ = $(CH_2)_2CH(CH_3)\cdot$ $\cdot(CH_2)_3CH-(CH_3)_2$ (**Iд**), 0. Установлено, что некоторые высокомолекулярные эфиры фенолов при перегонке в вакууме частично перегруппировываются в алкилфенолы. Из 2,4 г резорцина, 11,5 *г* 8-бром-2,6-диметилоктана и 2,47 *г* КОН получено 4 *г* смеси моно- и диэфиров резорцина; после 5-кратной перегонки в вакууме выделено 2 *г* **Iд**, т. кип. 218—219° / 2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4839, d_4^{20} 0,9010. Из 6 *г* бутилрезорцина, 20 *г* *н*-$C_{11}H_{23}Br$ и 4,04 *г* КОН получено 11,9 *г* смеси эфиров, после многократного фракционирования и очистки силикагелем (десорбция гептаном) получено 2,6 *г* 2,4-$(C_{11}H_{23}O)_2C_6H_3$-C_4H_9, т. кип. 230—232° / 1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4830, d_4^{20} 0,8973. Смесь 1,2 *г* резорцина, 8,65 *г* *н*-$C_{18}H_{37}Br$ (из *н*-$C_{18}H_{37}OH$ (**V**)) и 1,24 *г* КОН в циклогексаноне кипятили 6 час., обычным путем выделена смесь эфиров, из которой многократной кристаллизацией из спирта и спирта + петр. эфир получено 0,8 *г* **Iб**, т. пл. 80—80,5°. **V** получен гидрированием этилового эфира стеариновой к-ты (начальное давл. 150 *ат*) в присутствии катализатора $Cr_2O_3\cdot 2CuO$ (5%) при 260°, 2 часа с последующей обработкой 500 *мл* горячего спирта и упариванием фильтрата, выход 87,2%, т. кип. 168—174° / 2 *мм*, т. пл. 58,5—59°. Получены следующие **I — IV** (приведены R и R′ (для **I**) или в-во, т. кип. в °С / *мм*, в скобках т. пл. в °С, $n^{20}D$ и d_4^{20}): **I**, $CH(CH_3)(C_6H_{13})$, H, 140—141 / 2, 1,5049, 0,9725; **I**, $C_{11}H_{23}$, $C_{11}H_{23}$, —, (54,1—54,6), —, —; **Iа**, 164—167 / 3, 0,5175; 1,0194; **Iв**, 182/2, 1,4770 (50°), 1,8995 (50°); **Iг**, 168—170 / 2, 1,4835, 0,9168; **IIа**, 202—203 / 4, (24—24,5), —, —; **IIIа**, —, (56—56,5), —, —; **IVа**, 254—258 / 1, —, —; 3,5-$(C_{18}H_{37}O)_2C_6H_3OH$, т. пл. 79—80°. А. Кизилова

15300. Синтез и реакции гваяцилглицерина. Штумпф, Румпф (Synthese und Reaktionen des Guajacylglycerins. Stumpf Walter, Rumpf Günther), Liebigs Ann. Chem., 1956, **599**, № 1, 51—60 (нем.)

Модельное соединение лигнина или 2-CH_3O-4-HOC_6-$H_3CHOHCHOHCH_2OH$ (**I**) синтезировано следующим путем. Бензиловый эфир ванилина (**II**) при конденсации с CH_3COOCH_3 дал 2-CH_3O-4-$(C_6H_5CH_2O)C_6H_3CH =$ $= CHCOOCH_3$ (**III**). Последний переведен в дибромид (**IV**) и затем в метиловый эфир диацетата гликоля бензилферуловой к-ты (**V**); бензильная группа отщеплена гидрогенолизом и полученный метиловый эфир диацетата гликоля феруловой к-ты (**VI**) восстановлением $LiAlH_4$ превращен в **I**. Последние две операции можно поменять местами; в этом случае сначала получают бензилгваяцилглицерин (**VII**). При нагревании **I** с $NaHSO_3$ получается 1-гваяцил-2,3-диоксипропансульфоновая-1 к-та, выделенная в виде Ва-соли (**VIII**). Количественно исследовано окисление **VIII**, **I** и различных фенолов посредством $NaJO_4$ с целью выявления применимости этого метода для доказательства строения таких в-в. В **VIII** при этом окисляется не только боковая цепь, но и ядро (образуется хинон.) В 138 *г* **II** в 230 *мл* CH_3COOCH_3 вносят 17,1 *г* Na-проволоки и прибавляют 2 *мл* абс. CH_3OH; через ~ 12 час. прибавляют 230 *мл* CH_3COOCH_3 и перемешивают; еще через 2 дня разбавляют 230 *мл* абс. эфира и кипятят 1 час, разлагают разб. H_2SO_4 и CH_3COOCH_3 извлекают **III**, выход 83%, т. пл. 98—99° (из абс. CH_3OH). 7,16 *г* **III** бромируют в $CHCl_3$ 3,84 *г* Br_2 при < 5°. 15 *г* безводн. CH_3COOK, 150 *мл* CH_3COOH, 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 22,9 *г* неочищ. **IV** нагревают при 100° 9 час., фильтрат упаривают в вакууме до кристаллизации, встряхивают с эфиром и водой, эфир. р-р упаривают в вакууме при < 55°, получают смесь диастереоизомеров **V**, с т. пл. 90—100°, выход 45% (т. пл. отдельной пробы 112,5—113,5° (из абс. CH_3OH)), которую не удалось разделить кристаллизацией из *н*-C_3H_7OH. 12,5 *г* **V** гидрируют в 50 *мл* абс. CH_3COOCH_3, над 0,75 *г* 2%-ного $Pd/BaSO_4$, выделяют **VI** (сироп), который сушат отгонкой в вакууме абс. толуола. Прибавляют за 15 мин. 8,34 *г* **VI** в 100 *мл* абс. эфира к 5,6 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира; через 2 часа (~ 20°) кипятят 2 часа, разлагают водой в токе CO_2 и 7 дней извлекают эфиром, неочищ. **I** кипятят с 200 *мл* воды, фильтрат 2 раза промывают эфиром и выпариванием в токе N_2, получают

I (сироп), выход 36,3%. 21,2 *г* V восстанавливают аналогично, получают VII, выход 95,5%, т. пл. 99—100,5° (из бзл., $CH_3COOC_2H_5$). Встряхивают в запаянной трубке 19 час. при 135° 1,81 *г* I, 4,85 *г* $Na_2S_2O_5$ и 85 *мл* воды, извлекают 40 час. эфиром, из водн. р-ра осаждают VIII, выход 87,1%. Приведены УФ-спектры VII и вератрилпропиленгликоля. В. Беликов

15301. **О гидрохиноновых альдегидах. Сообщение III. Кардани, Грюнангер, Лукаттелли** (Sulle aldeidi idrochinoniche. Nota III. Cardani Cesare, Grünanger Paolo, Lucattelli Itala), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 12, 1599—1616 (итал.)

В продолжение предыдущих работ (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 15997) р-ции, типичные для дигидрофлавоглюцина (окисление щел. H_2O_2 до хинона с одновременной заменой CHO на OH-группу; отщепление CO при кипячении с $AlBr_3$ в C_6H_6, каталитич. восстановление CHO-группы до CH_2OH и далее посредством $Zn+CH_3COOH$ CH_2OH-группы до CH_3), распространены на 2,5-диокси-3-изопропил-6-метил-(I), 2,5-диокси-3-метил-6-изопропил-(II), 2,5-диокси-3,6-диметил-(III) и 2,5-диокси-3-аллилбензальдегид (IV). Окисление I—IV H_2O_2 в щел. р-ре на холоду приводит соответственно к 2-окси-3-метил-6-изопропил-(V), 2-окси-3-изопропил-6-метил-(VI), 2-окси-3,6-диметил-(VII) и 2-окси-6-аллилбензохинону (VIII). Строение V—VI подтверждено сравнением с образцами, синтезированными иным путем. VIII, из-за крайне легкой окисляемости, не выделен, образование его подтверждено цветной р-цией со спирт. $FeCl_3$ и спирт. щелочью и исчезновением окраски при добавке $Na_2S_2O_4$. V и VI легко реагируют с анилином (IX), образуя соответственно 2-окси-3-метил-5-анилино-6-изопропил-(X) и 2-окси-3-изопропил-5-анилино-6-метилбензохинон (XI). Гидролиз X и XI (лед. CH_3COOH, немного конц. H_2SO_4 + вода, нагревание на водяной бане 30 мин.) приводит к одному и тому же диокситимохинону с выходом 92%. Восстановление VI посредством водн. р-ра $Na_2S_2O_4$ приводит к 2-окси-3-изопропил-6-метилгидрохинону, т. пл. 110—111°, который быстро окисляется в щел. р-ре кислородом воздуха или $FeCl_3$ с образованием VI. Окисление I H_2O_2 (спирт. р-р, пергидроль, водн. р-р NaOH, нагревание до кипения несколько минут) приводит к смеси ненасыщ. дикарбоновых к-т, гидрирование которой (щел. р-р, скелетный Ni, 100—150°, 100 *ат*) дает изопропилянтарную к-ту (XII). Окисление V и VI в аналогичных условиях также привело к смеси ненасыщ. дикарбоновых к-т (в случае VI удалось выделить мезаконовую к-ту, что подтверждено гидрированием ее до метилянтарной к-ты); гидрирование смеси к-т, полученной из V и маслянистой части к-т из VI, привело к XII. Окисление смеси к-т из V (водн. р-р Na_2CO_3, $KMnO_4$, 20°) дало ацетон, что указывает на наличие в исходной смеси к-т диметилитаконовой к-ты (XIII). Кипячение р-ра III в C_6H_6 с $AlBr_3$ 6 час. привело к отщеплению CHO-группы и образованию *п*-ксилогидрохинона; в аналогичных условиях I и II дали с отщеплением изопропильной группы и CO один и тот же толугидрохинон, а IV (кипячение 2 часа) с отщеплением аллильной группы— гидрохинон. III легко восстанавливается каталитически до 2,5-диокси-3,6-диметилбензилового спирта, последний при восстановлении Zn-CH_3COOH (кипячение 30 мин.) дает псевдокумогидрохинон. Из реакционной смеси после сплавления I с KOH удалось выделить немного тимогидрохинона; в аналогичных условиях из IV получилось немного гидрохинона, таким образом р-ция Канниццаро, как и в случае дигидрофлавоглюцина, не дает удовлетворительных результатов. V и VI получены по Баргеллини (Gazz. chim. ital., 1923, 53, 237), восстановление нитрозотимола осуществлено в спирт. р-ре в присутствии скелетного Ni при 125—130° и 90 *ат*. К горячему р-ру 10 ммолей V в 25 *мл* спирта добавляют 10,1 ммоля IX, через несколько часов получают 8,5 ммоля X, т. пл. 160—161° (из гексана); аналогично из VI получают XI, т. пл. 189—190° (из гексана). К смеси 3 *г* I, 75 *мл* спирта, 6 *мл* H_2O_2 (охлаждение льдом) за 10—15 мин. добавляют р-р 1,5 *г* NaOH в 15 *мл* воды и 20 *мл* спирта, перемешивают 10 мин., выливают в воду со льдом, подкисляют 50%-ной H_2SO_4, получают 1,4 *г* V; аналогично из II, III и IV получены VI, VII и VIII. 1,5 *г* XIII в щел. р-ре гидрируют над скелетным Ni при 100 *ат*. и 100—110°, подкислением фильтрата выделяют XII, т. пл. 115—116° (из хлф.); анилид, т. пл. 142° (из бзл.) Л. Яновская

15302. **Расщепление полиалкоксиацетофенонов бромистым водородом в уксусной кислоте. Гарднер, Хортон, Пинкок** (Cleavage of polyalkoxyacetophenones with hydrogen bromide-acetic acid. Gardner Pete D., Horton W. J., Pincock R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2541—2543 (англ.)

Изучено расщепляющее действие HBr в CH_3COOH на полиалкоксиацетофеноны (ПАФ) общей ф-лы 2-RO-3-R′O-4-R″$OC_6H_2COCH_3$, где $R = R' = R'' = CH_3$ (I); $R = H$, $R' = R'' = CH_3$ (II); $R = R' = H$, $R'' = CH_3$ (III); $R = R'' = H$, $R' = CH_3$; $R = R' = C_2H_5$, $R'' = CH_3$ (IV); $R = R'' = C_2H_5$; $R' = CH_3$ (V); $R = R'' = CH_3$, $R' = C_2H_5$ (VI), $R = R' = R'' = C_2H_5$ (VII), $R = H$, $R' = R'' = C_2H_5$ (VIII). Расщепление RO-группы происходит в положении 3, но не 4. Строение продуктов р-ции подтверждается тем, что при расщеплении II образуется III, который с $(C_2H_5)_2SO_4$ дает IV; последний при окислении превращается в 2,3-$(C_2H_5O)_2$-4-$CH_3OC_6H_2COOH$, т. пл. 75,4—76,5° (из этилацетата + петр. эф.); тем, что V и VI вначале теряют 2-RO-группу, затем образуют соответствующие 2,3-диокси-4-алкоксиацетофеноны; а также тем, что 4-CH_3O-группа в 2-окси-4-метокси- и в 2-окси-4,6-диметоксиацетофенонах не отщепляется в этих условиях. В ПАФ с 2-оксигруппой при наличии 4-RO-группы расщеплению подвергается 3-RO-группа. 2,66 *г* 2-HO-3,4,6-$(CH_3)_3C_6HCOCH_3$ (IX) в 37,5 *мл* CH_3COOH и 7,5 *мл* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH оставляют на 24 часа при ~ 20°, обрабатывают 160 *мл* 10%-ного NaOH при 0° и экстрагируют эфиром 2,3-$(HO)_2$-4,6-C_6HCOCH_3, выход 42%, т. пл. 165—166° (из бзл.). Аналогично обрабатывали следующие ПАФ с 2-оксигруппой: II, VIII, 2-HO-3-C_2H_5O-4-$CH_3OC_6H_2COCH_3$ (X), а также 2,4-$(C_2H_5O)_2$-3-CH_3O-$C_6H_2COCH_3$ (приводятся выход в % и т. пл. в °C соответствующих 2,3-диоксисоединений): 46, 132—132,5 (диацетат, т. пл. 148—149,5°; дибензоат, т. пл. 184—185°); 20, 102,2—103,2 (из бзл.+C_6H_{12}); 22, 122—126 (из бзл.); 43, 99—104 (из C_6H_{12}). I дал 54,7% III, т. пл. 125—130°. 2-окси-3-метоксиацетофенон в этих условиях не изменяется. ПАФ получены из соответствующих полиалкоксибензолов и CH_3COOH в присутствии полифосфорной к-ты (ПФК) (2,5 часа, 60—65°) (РЖХим, 1955, 21195) (перечисляются ПАФ, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): V, 84, 106—107/0,3 (оксим, т. пл. 102—105,6° (из C_6H_{12} + +петр. эф., возгонка при 83°/0,17 *мм*)); VI 54,3,—, (т. пл. 23—25°) (семикарбазон, т. пл. 161,8—163° (из бзл.+ + петр. эф.)); VII, 86,6, 100/0,14 (оксим, т. пл. 91,6—92,2° (из C_6H_{12} после возгонки при 0,2 *мм*)); 2, 3, 4, 6-$(CH_3O)_4$-C_6HCOCH_3 (XI), 81, 172—186/17 (т. пл. 49—52); в другом опыте был получен также 1,1-*бис*-(2, 3, 4, 6-тетраметоксифенилэтилен) (XII), выход 20%, т. пл 122—132° (из сп.). IV получен этилированием X, выход 85%, т. кип. 118°/0,85 *мм*; оксим, т. пл. 85—87°. XII другим путем получен из XI и 1, 2, 3, 5-$(CH_3O)_4$-C_6H_2 (XIII) с ПФК (2,5 часа, 60°), выход 15%, т. пл.

151,5—152,5° (из сп.). По ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 12821) были получены следующие ПАФ (приводятся в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IX**, 58, 103—107; **X**, 71, 49—52; 2-HO-3-CH_3O-4-$C_2H_5OC_6H_2$-$COCH_3$, 75, 57,8—58,5 (из водн. сп., после возгонки); 2-HO-3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_2COCH_3$, 42, 51,4—52,4 (из C_6H_{12}, после возгонки при 125—145°/0,14 *мм*) (бензоат, т. пл. 69,4—71° (из C_6H_{12})). **II** при действии HNO_3 в спирте по описанному методу (Baker W., J. Chem. Soc., 1941, 662) дал 32,5% 5-NO_2-2HO-3,4-$(CH_3O)_2$-C_6HCOCH_3, т. пл. 83—83,8° (из сп.), а не ожидаемый хинон. **XIII** получен по известному методу (Baker W., см. предыдущую ссылку), т. пл. 38—40°. 1,3-$(CH_3O)_2$-2-$C_2H_5OC_6H_3$ синтезирован этилированием 2,6-диметоксифенола, выход 50%, т. кип. 133°/17 *мм*, и 80°/ /0,7 *мм*. Метилированием $(CH_3)_2SO_4$ 2,6-диэтоксифенола (**XIV**) получен 1,3-$(C_2H_5O)_2$-2-$CH_3OC_6H_3$, выход 77%, т. кип. 168—174°/84 *мм* и 145—146°/34 *мм*. Ацетофенон, полученный из **XIII**, при окислении 35%-ной HNO_3 в спирте дает 2-окси-6-метокси-3-ацетилбензохинон, т. пл. 154—155° (из этилацетата). **XIV** получен аналогично 2,6-диметоксифенолу (Hurd C. D., Winberg H. E., J. Amer. Soc., 1942, 64, 2085) из 1, 2, 3-$(C_2H_5O)_3C_6H_3$, выход 68,2%, т. пл. 60,6—62° (из C_6H_{12}, затем водн. CH_3OH), т. кип. 90—82°/0,37—0,17 *мм*. 2,4-$(C_2H_5O)_2$-3-$CH_3OC_6H_2COOH$ получена из **V** окислением $KMnO_4$, т. пл. 88,4—89,4° (после возгонки при 80—100°/0,19 *мм*). Все т-ры плавления исправлены.

В. Скородумов

15303. Синтез на основе 1,4-диацетилбензола. **Сладков А. М., Витт С. В.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1130—1133

Исходя из 1,4-диацетилбензола (**I**) получен ряд соединений общей ф-лы *п*-RC_6H_4R (**II**). **I** получен из 4-этилацетофенона (**III**) окислением. При действии на **I** морфолина (**IV**) и S через бисморфолид *п*-фенилендитионуксусной к-ты (**V**) синтезирована **II** (R=CH_2-COOH) (**II а**), из которой по р-ции Шмидта получен **II**(R= = CH_2NH_2). Тот факт, что **IIa** в р-ции Шмидта реагирует обеими COOH-группами в отличие от терефталевой к-ты, авторы объясняют отсутствием влияния $^+NH_3$-группы на COOH-группу в промежуточном соединении $HOCOCH_2C_6H_4NH^+_3$, в то время как в $HOCOC_6H_4NH_3^+$ вследствие наличия сопряжения электронная плотность у С-атома группы COOH понижена, в результате чего исключается возможность образования стабильного иона карбония и течения р-ции по схеме: Ar-COOH $\xrightarrow{H^+}$ $ArC^+(OH)_2$ $\xrightarrow{HN_3}$ $ArC(OH)_2NHN^+ \equiv N \rightarrow ArNHC\cdot$ $\cdot(OH)_2 + N_2 \rightarrow ArN^+H_3 + CO_2$. Аналогично этому, **I** в р-ции Шмидта дает **II** (R = $NHCOCH_3$), так как в промежуточном $HOCOC_6H_4NHCOCH_3$ группа CH_3-CONH не должна препятствовать протеканию второй стадии р-ции. Взаимодействие **I** с $HCONH_2$ приводит к **II** (R = $CH(NH_2)CH_3$). В 205 *мл* воды при 60° растворяют 8 *г* MgO, 26,8 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) и 31,7 *г* $KMnO_4$, прибавляют 15 *г* **III** и нагревают при 60° 4 часа, фильтруют горячим, промывают осадок спиртом и C_6H_6 и извлекают водн. р-р C_6H_6, из объединенных экстрактов выделяют **I**, выход 50%, т. пл. 113—114° (из 70%-ного CH_3OH). 8,2 *г* **I**, 17 *г* **IV** и 8 *г* S кипятят 2,5 часа, получают **V**, выход 55%, т. пл. 206—207° (из диоксана). 3,25 *г* **V** и 50 *мл* CH_3COOH кипятят 5 час., прибавляя 25 *мл* конц. HCl (порциями по 10,10 и 5 *мл*); упаривают, разбавляют водой и получают **IIa**, выход 90%, т. пл. 246—247° (из бзл.+ лед. CH_3COOH); диметиловый эфир, т. пл. 57—58°. Из 1,62 *г* **I** в C_6H_6 по Шмидту получают 1,59 *г* **II** (R = $NHCOCH_3$). Аналогично из 2,4 *г* **II** (R = CH_2COOH) в $CHCl_3$ получают **II** (R = CH_2-NH_2), который, не выделяя, бензоилируют и получают **II** (R = $CH_2NHCOC_6H_5$), выход 90%, т. пл. 194—195° (из диоксана). 162 *г* **I**, 50 *мл* $HCONH_2$, 2 *мл* конц. NH_4OH и 1 *мл* HCOOH нагревают 4 часа при 200—205°; разбавляют конц. HCl, нагревают при 100° 1,5 часа, подщелачивают и C_6H_6 извлекают **II** (R = = $CH(NH_2)CH_3$), выход 65%, т. кип. 128—129°/4 *мм*, диацетильное производное, т. пл. 218°.

В. Беликов

15304. Получение сложных эфиров и оксикетонов ацилированием фенолятов алюминия и арилборатов. **Кусков В. К., Юрьева Л. П.**, Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 2, 319—321

ArOCOR (**I**), где Ar = C_6H_5, R = CH_3 (**Ia**), Ar = = R = C_6H_5 (**Iб**) и Ar = *п*-$CH_3C_6H_4$, R = C_6H_5 (**Iв**) получены (при ~ 100°) по р-ции: $(ArO)_3Al + 3RCOCl = 3\ I + AlCl_3$. При 160° **I** частично перегруппировываются в оксикетоны. Нагревание $(ArO)_3Al$ с RCOCl и последующая обработка $AlCl_3$ приводит к оксикетонам. Аналогично $(C_6H_5O)_3B$ с C_6H_5COCl (**II**) дает **Iв**, выход 75%, $(п\text{-}CH_3C_6H_4O)_3B$ с **II** в присутствии $AlCl_3$ — 2-окси-5-метилбензофенон (**III**). К 0,1 моля $(C_6H_5O)_3Al$ в 50 *мл* C_6H_6 за 30 мин. прибавляют 0,3 моля **II**, нагревают 30 мин. при 100°, через сутки разбавляют 8%-ной HCl сначала при $< 30°$, затем при 100°, получают **Iб**, выход 98%, т. пл. 69° (из сп.). Аналогично получают **Ia**, выход 84%, и **Iв**, выход колич., т. пл. 71° (из сп.). 0,1 моля $(C_6H_5O)_3$ Al и 0,3 моля **II** нагревают 30 мин. при 100°, охлаждают, вносят 0,25 моля $AlCl_3$, нагревают при 160—170° 30 мин. и разлагают HCl (к-той), получают *о*- и *п*-$HOC_6H_4COC_6H_5$, выход 22% (отогнан с перегретым паром) и 69,4%. Аналогично из $(п\text{-}CH_3C_6H_4O)_3Al$ (**IV**) получают **III**, выход 87,3%, т. пл. 83—84° (из сп.). К 0,1 моля $(C_6H_5O)_3$-Al и 0,25 моля $AlCl_3$ в 35 *мл* C_6H_6 прибавляют за 6 час. 0,3 моля CH_3COCl, через 15 час. нагревают 2 часа при 100°, гидролизуют HCl (к-той), из р-ра в C_6H_6 3%-ным KOH извлекают *о*-оксиацетофенон (отогнан с паром), выход 29,4%, и *п*-оксиацетофенон, выход 58,7%. Аналогично из **IV** и CH_3COCl получают 2-окси-5-метилацетофенон (79,6%); из **IV** и C_2H_5COCl — 2-окси-5-метилпропиофенон (82,1%); из **IV** и C_3H_7COCl — —2-окси-5-метилбутирофенон (84,3%), и из $(п\text{-}CH_3C_6H_4O)B$ и **II**—**III** (80%).

В. Беликов

15305. Синтез салициламида. **Такатори, Ямада** (サリチルアミドの合成に就いて.高取吉太郎,山田保雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74** №, 7, 785 (япон.; рез. англ.)

Смесь 100 *г* *о*-$HOC_6H_4COOC_6H_5$, 100 *мл* спирта и 400 *мл* конц. NH_4OH перемешивают 30 мин. в закрытом сосуде, нейтрализуют 800 *мл* 20%-ной HCl, осадок *о*-$HOC_6H_4CONH_2$ промывают водой, выход 55—60 *г*, т. пл. 140° (из разб. сп.)

Chem. Abstrs, 1955, 49, 11594. K. Kitsuta

15306. Перегруппировка Фриса фенилового эфира изомасляной кислоты. **Бригс, Даттон, Мерлер** (The Fries rearrangement of phenyl isobutyrate. **Briggs T. I., Dutton G. G. S., Merler E.**), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 851—855 (англ.)

В связи с поисками новых гербицидов типа 2-и 4-*изо*-$C_4H_9C_6H_4OH$ (**Ia, б**) изучена перегруппировка Фриса $C_6H_5OCOCH(CH_3)_2$ (**II**), приводящая к смеси 2-и 4-$HOC_6H_4COCH(CH_3)_2$ (**IIIa, б**); при р-ции в C_6H_5-NO_2 выход **IIIб** значительно повышается. Восстановлением **IIIa,б** получены **Ia,б**. Действием $(CH_3)_2SO_4$ в водн. KOH **IIIa, б** превращены в 2- и 4-$CH_3OC_6H_4$-$COCH(CH_3)_2$ (**IVa, б**) (перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n^{25} **IVa, б**, т. пл. в °С 2,4-динитрофенилгидразона (ДНГ), оксима (ОК), семикарбазона (СК)): **IVa**, 90, 71/0,3, 1,5229, 136, 105; **IVб**, 90, 89/0,3, 1,5341, 117, 181, 86. **IVa, б** получены также р-цией $(CH_3)_2$-CHCOCl (**V**) с $CH_3OC_6H_5$ и $AlCl_3$. Строение **IVa, б** доказано окислением $KMnO_4$ в 2-и 4-$CH_3OC_6H_4COOH$. К 0,16 моля $AlCl_3$ при 70° за 10—15 мин. прибавляют малыми порциями 0,1 моля **II**, т-ру быстро доводят до 140—150° и поддерживают 1 час, разлагают 100 *мл* 6 н. HCl, нагревают 5 мин. на водяной бане, масло про-

мывают 30 *мл* теплой 6 н. HCl и теплой водой, перегонкой выделяют **IIIa**, выход 40%, т. кип. 68°/0,4 *мм*, n^{25} 1,5367, ДНГ, т. пл. 186° (разл.); СК, т. пл. 168°, ОК, т. пл. 126°, и **IIIб**, выход 11%, т. кип. 128°/0,1 *мм*, т. пл. 54° (из эф.+ петр. эф.); ДНГ, т. пл. 166° (разл.); СК, т. пл. 199°; ОК, т. пл. 159°. 0,07 моля **II** прибавляют малыми порциями при ~ 20° к 0,09 моля $AlCl_3$ в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 40 час. (25°) выделяют **IIIб**, выход 86%, т. кип. 133°/0,5 *мм*. 0,05 моля **V** прибавляют при размешивании к 0,1 моля $AlCl_3$ и 0,05 моля C_6H_5OH в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$, нагревают на водяной бане 30 мин. получают **IIIa**, выход 7%, т. кип. 67°/0,7 *мм*, и **IIIб**, выход 73%, т. кип. 135°/0,7 *мм*. 0,18 моля **V** за 30 мин., прибавляют к 0,25 моля $AlCl_3$, 0,18 моля $CH_3OC_6H_5$ в 200 *мл* CS_2, кипятят 1 час, обычным путем получают **IVa**, выход 3%, т. кип. 75°/0,3 *мм*, и **IVб**, выход 60%. 2 *г* **IIIa** кипятят с 5 *г* Zn/Hg, 8 *мл* конц. HCl и 8 *мл* лед. CH_3COOH ~ 7 час., выход **Ia** 55%, т. кип. 62°/0,7 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 83°. Из **IIIб** аналогично получен **Iб**, выход 83%, т. кип. 82°/0,7 *мм*, т. пл. 52°. 1 моль **V** (из $SOCl_2$ и $(CH_3)_2CHCOOH$, выход 95%) при ~ 20° прибавляют постепенно к 1,1 моля C_6H_5OH, перегоняют **I**, очищают промыванием 1 н. KOH при охлаждении льдом, высушиванием над KOH (~ 0°) и перегонкой, выход 81%, т. кип. 211°, n^{25} 1,4919. В. Скородумов

15307. Идентификация органических соединений. 1. Получение *п*-бромфенациловых эфиров карбоновых кислот. Б е р г е р (The identification of organic compounds. I. The preparation of *p*-bromophenacyl esters of carboxylic acids. B e r g e r J ø r g e n), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 638—642 (англ.)

Ввиду того, что *п*-бромфенациловые эфиры (**I**) могут быть с успехом применены для идентификации многих карбоновых к-т (**II**), а различные авторы приводят противоречивые данные о т-рах плавления **I**, определены т-ры плавления двадцати **I** и предложен общий метод получения **I** (кроме эфиров муравьиной (**Ia**) и щавелевой (**Iб**) к-т). 0,004 *экв* **II** растворяют в 5 *мл* спирта (если необходимо, при нагревании), нейтрализуют по фенолфталеину 2 н. NaOH, прибавляют 3 *мл* воды и 0,5 н. HCl до обесцвечивания и еще 10—15 капель (для предупреждения образования окрашенных продуктов); вносят 1 *г* *п*-$BrC_6H_4COCH_2Br$ (**III**), 5 *мл* спирта и кипятят (1 час в случае моно-**II** и 2 часа в случае ди-**II**). Если р-р не вполне прозрачен, прибавляют 10—30 *мл* спирта, охлаждают (при необходимости добавляют немного воды), осадок промывают 50%-ным спиртом; выход неочищ. **I** 60—80%; перекристаллизовывают из спирта или из 50%-ного спирта или из CH_3COOH. При получении **Ia** кипятят 30 мин. Так же получают *п*-хлор-и *п*-йодфенациловые эфиры HCOOH. Для получения **Iб** р-р $(COOH)_2$ в 5 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ (**IV**) нейтрализуют и подкисляют, как указано выше, прибавляют 1 *г* **III** в 15 *мл* **IV** и кипятят 1 час. Приводятся **II** и т. пл. в °C соответствующего **I**: HCOOH, 101; винилуксусная, 60,5; β,β-диметилакриловая, 101; щавелевая, 244—245 (разл.); фумаровая, 256—257 (разл.); *d*-камфорная, 142,5; дифенилуксусная, 112; 3,4-дихлорбензойная, 123; 4-бромфенилуксусная, 100,5; *d*,*l*-миндальная, 113; *о*-крезотиновая, 172; *п*-крезотиновая, 142; 4-этоксибензойная, 141; вератровая, 124; пипhouseholdониловая, 165,2; 2-хлорфеноксиуксусная, 95,5; 4-хлор-3,5-динитробензойная, 153; 3-нитрофталевая, 166; 3, 4, 5-триметоксибензойная, 129; 1-нафтилуксусная, 112,5. Все т-ры плавления измерены с точностью 0,1° и исправлены до 0,5°. В. Скородумов

15308. О стереоизомерных формах бензальфталида. Б е р т и (Sulle forme stereoisomere della benzalftalide. B e r t i G i a n c a r l o), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 8-9, 655—666 (итал.)

Из маточных р-ров после кристаллизации бензальфталида с т. пл. 102° (**Ia**) выделен его изомер с т. пл. 97° (**Iб**). При облучении через светофильтр Вуда **Iб** дает голубую флуоресценцию; **Ia** — коричневую. При гидрировании **Iб** образуется 3-бензилфталид, а при омылении — дезоксибензоин-*о*-карбоновая к-та, которая также получена из **Ia**. При нагревании в $C_6H_5NO_2$ в присутствии следов J_2 **Iб** превращается в **Ia**. На основании изучения УФ-спектров и хим. свойств **Iб** приписано строение *цис*-, а **Ia** *транс*-изомера. 500 *мл* маточных р-ров после получения 102 *г* **Ia** упаривают до 200 *мл*, фильтруют, разбавляют водой, подщелачивают Na_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, из остатка кристаллизацией из CH_3OH выделяют 4 *г* **Ia**; из маточного р-ра получают масло, из которого в вакууме отгоняют $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$, из остатка дробной кристаллизацией выделен 1 *г* **Iб** (из бзн. и сп.). Приведены УФ-спектры **Ia**, **Iб**, 3-метиленфталида и 3-фенилизокумарина. В. Беликов

15309. Химические свойства α-нитрила α-фенил-α-бензилянтарной кислоты. Ф у к о (Sur les propriétés chimiques du β-acide α-nitrile α-phényl α-benzylsuccinique. F o u c a u d A n d r é), C. r. Acad. sci. 1956, **242**, № 20, 2469—2471 (франц.)

Исследованы некоторые превращения α-нитрила (а) α-фенил-α-бензилянтарной к-ты (**I**). Аммониевая соль **Ia** разлагается при 225° на имид **I** (**II**) и амид **Ia** (**III**); при кипячении **Ia** с 3-н. р-ром H_2O_2 и NaOH образуются **II** и кислый амид **I** (**IV**); при гидролизе **Ia** 85%-ной H_2SO_4 неожиданно получены **I** и ее ангидрид; при р-ции **Ia** с $SOCl_2$ и последующем действии NH_3 образуется в-во, т. пл. 143°, изомерное **III**, гидролизующееся 85%-ной H_2SO_4 в **IV** и превращающееся при действии холодной спирт. щелочи в **III**. Исследованные превращения делают вероятным существование **Ia** в циклич. форме. Проведением р-ции образования $C_6H_5CH_2(C_6H_5)C(Na)CN$ (**V**) не с $NaNH_2$, а с $(CH_3)_3CONa$ и понижением т-ры этой р-ции и последующего взаимодействия **V** с $BrCH_2COOC_2H_5$ до 80°, выход **Ia** повышен с 35 до 50%. Д. Витковский

15310. α, α-Дифенил-α′-алкилпимелиновые кислоты и α, α-дифенил-α′-алкилциклогексаноны. С а л ь м о н Л е г а н ь ё р, Н е в ё (Les acides α, α-diphényl α′-alcoylpiméliques et les α,α-diphényl α′-alcoylcyclohexanones. S a l m o n - L e g a g n e u r F r a n ç o i s, N e v e u C é c i l e, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 2, 162—164 (франц.)

Получены $(C_6H_5)_2(COOH)C(CH_2)_3CH(R)COOH$, где $R = CH_3$ и C_2H_5 (**I аб**), и 2,2-дифенил-6-алкилциклогексаноны, где алкил CH_3 или C_2H_5 (**IIаб**), методом, предложенным ранее (РЖХим, 1956, 43122, 61483). Из $Br(CH_2)_3Br$ и $RCNa(COOC_2H_5)_2$ в эфире на холоду после выдержки 48 час.: получают $Br(CH_2)_3C(R)(COOC_2H_5)_2$, где $R = CH_3$ (**III а**), выход 35%, т. кип. 140°/3 *мм*, и $R = C_2H_5$ (**III б**), выход 45%, т. кип. 138—140°/3 *мм*. Из **IIIаб** действием 48%-ной HBr получают соответствующие $Br(CH_2)_3CH(R)COOH$ (**IVаб**); **IVa**, т. кип. 142/2 *мм*. **IVаб** этерифицируют в $Br(CH_2)_3CH(R)COOC_2H_5$ (**Vаб**), т. кип. 108—110°/2 *мм*, **Vб**, т. кип. 130°/ /12 *мм*. Конденсируют **Vаб** с $(C_6H_5)_2CNaCN$ (**VI**) и продукт конденсации омыляют спирт. KOH до $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_3CH(R)COOH$ (**VII аб**); **VII а**, т. пл. 97°, **VIIб**, т. пл. 114—115°. Омыляют **VIIаб** KOH в гликоле до **Iаб**; выход **Ia** (в расчете на **VI**) 65%, т. пл. 145—146° **Iб**, выход 61%, т. пл. 153—154°. Из **Iаб** получают диметиловые эфиры (**VIII аб**), **VIIIa**, т. кип. 197°/2 *мм* **VIIIб**, т. кип. 198°/2 *мм*. При перегонке **Iаб** с $(CH_3CO)_2O$ получают **IIаб**; **IIa**, т. пл. 99—100°, оксим, т. пл. 210°, **IIб**, т. пл. 88—89°. М. Чельцова

15311. Опыты в ряду бензпирона. Часть IV. Синтез 2,4-диокси-3-бензоилкоричной кислоты. Часть V. Синтез 7-бензоил-и 7-бензилкумаронов. М а р а т х и, А т х а в а л е (Experiments in the benzopyrone

series Part IV. Synthesis of 2 : 4-dihydroxy-3-benzoyl cinnamic acid. Part V. Synthesis of 7-benzoyl-and 7-benzyl-coumarones. Marathey M. G., Athavale J. M.), J. Univ. Poona. Sci. and Technol., 1953, № 4, 90—93; 94—99 (англ.)

IV. Из 7-оксикумарина (I) через 7-бензоилоксикумарин (II) и 7-окси-8-бензоилкумарин (III) получена 2,4-диокси-3-бензоилкоричная к-та (IV). Аналогично 7-окси-8-ацетилкумарин (V) превращен в 2,4-диокси-3-ацетилкоричную к-ту (VI). Бензоилированием **I** получен **II**, т. пл. 160° (из CH_3COOH). После нагревания (1 час, 165°) 1 *г* **II** и 3 *г* $AlCl_3$ выделено 0,3 *г* **III**, т. пл. 195° (из разб. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 145°, бензоат, т. пл. 158°; метиловый эфир, т. пл. 178°. При обработке 1 *г* **III** 20 *мл* 10 н. NaOH (12 час., ~20°) и подкислении выделено 0,6 *г* **IV**, т. пл. 130° (также указана т. пл. 194° (разл.; из разб. сп.). Аналогично из **V** получена **VI**, т. пл. 190° (разл.; из разб. сп.).

V. Действием 1 моля Br_2 на 4-метил-7-окси-8-бензилкумарин (VII) получен 3-бром-4-метил-7-окси-8-бензилкумарин (VIII), превращенный затем в 3-метил-6-окси-7-бензилкумариловую к-ту (IX) и 3-метил-6-окси-7-бензилкумарон (X). Из 1 и 2 молей Br_2 получен 3,6 (?)-дибром-4-метил-7-окси-8-бензилкумарин (XI), из которого получены 3-метил-5 (?) -бром-6-окси-7-бензилкумариловая к-та (XII) и 3-метил-5 (?)-бром-6-окси-7-бензилкумарон (XIII). Аналогично, из III через 3-бром-7-окси-8-бензоилкумарин (XIV) синтезированы 6-окси-7-бензоилкумариловая к-та (XV) и 6-окси-7-бензоилкумарон (XVI). К р-ру 1 *г* **VII** (т. пл. 238°) в 10 *мл* CH_3COOH прибавлено 2 *мл* 25%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, получено 0,8 *г* **VIII**, т. пл. 245° (разл.; из сп.); ацетат, т. пл. 197°; бензоат, т. пл. 140°. Из 1 *г* **VIII** при кипячении 15 мин. с 20 *мл* 2 н. NaOH получено 0,2 *г* **IX**, т. пл. 203° (разл.; из разб. CH_3-COOH). При нагревании 1 *г* **IX** при ~ 210° и перегонке с паром получено 0,1 *г* **X**, т. пл. 81°. **X** образуется также непосредственно из **VIII** после кипячения 3 часа с 10%-ным р-ром Na_2CO_3, подкисления и перегонки с паром. Из 1 *г* **VII** и 4 *мл* 25-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH получено 1,2 *г* **XI**, т. пл. 190° (разл.; из сп.); ацетат, т. пл. 205°; бензоат, т. пл. 202°; метиловый эфир, т. пл. 176°. Далее, **XI** так же (см. выше) превращен в **XII**, т. пл. 212° (разл.; из CH_3COOH), а **XII** (0,5 часа, 220°) в **XIII**, т. пл. 105°. Так же из **III** синтезирован **XIV**, т. пл. 205° (разл.; из CH_3COOH); ацетат, т. пл. 199°; бензоат, т. пл. 183°, а из **XIV** получены **XV**, т. пл. 245° (разл.; из CH_3COOH), и **XVI** (0,5 часа, 125°), т. пл. 103°. А. Берлин

15312. К вопросу взаимодействия кетена с азотсодержащими основаниями. II. Ацетилирование кетеном имино- и имидогрупп. Светкин Ю. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 1216—1219

Подтверждено ранее сделанное предположение о том, что ацетилирование кетеном в присутствии воды или CH_3COOH проходит через стадию образования $(CH_3CO)_2O$. Дифениламин (I), бензиланилин (II), фталимид (III), 4-нитрофталимид (IV), сукцинимид (V), изатин (VI), 5-нитроизатин (VII) и цитизин (VIII) в абс. толуоле, C_6H_6, ацетоне, эфире и CCl_4 кетеном не ацетилируются. **I**, **IV** и **VII** ацетилируются в присутствии CH_3COOH. **II** и **VIII** ацетилируются в присутствии небольших кол-в воды. **III**, **V** и **VI** не ацетилируются ни в каких условиях (добавки воды, CH_3-COOH, H_2SO_4, $ZnCl_2$). Ацетильное производное **IV**, т. пл. 138,5°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 68266. В. Беликов

15313. Конденсации диметиланилина с ацетиленом и уксусным альдегидом. Гарьковец Т. Г., **Цукерваник** И. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1656—1659

При конденсации C_2H_2 с $C_6H_5N(CH_3)_2$ (I) в присутствии $AlCl_3$, а также CH_3CHO в присутствии $AlCl_3$ или $ClSO_3H$ получается $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CHCH_3$ (II). При использовании в качестве катализаторов $SnCl_4$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, а также $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ образуются $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH_2$ (III) и $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3CH$ (IV). Строение **II** подтверждено дезаминированием по Эмде в 1,1-дифенилэтан. В 250 *мл* **I** в токе C_2H_2 (100 *л*) за 1,5 часа при 100° вносят 33 *г* $AlCl_3$. Через 8,5 часа охлаждают, разлагают водой, подщелачивают, отгоняют с паром **I**; из остатка извлекают петр. эфиром **I**, выход 42,9%, т. кип. 205—210°/5 *мм*, т. пл. 67° (из сп.) йодметилат, т. пл. 187—188°; пикрат, т. пл. 146—147°; дихлоргидрат, т. пл. 224—225°; динитропроизводное, т. пл. 195°. Аналогично, но в $C_6H_5NO_2$, получают 32,1% **III**, т. кип. 218—220°/6 *мм*, т. пл. 89°, и 8% неочищ. **IV**, т. пл.173° (из сп.). При конденсации C_2H_2 с **I** в присутствии $SnCl_4$ получают 43,6% **III** и 16% **IV**. В 13 *мл* паральдегида (V) и 63 *мл* **I** при 100° прибавляют постепенно 33 *г* $AlCl_3$, перемешивают еще 2 часа, выход **II** 43,9%. В смесь 13 *мл* **V** и 26 *мл* **I** при 100° добавляют постепенно 4 *мл* $ClSO_3H$, нагревают еще 5 час., выход **II** 9,6 *г*. В. Беликов

15314. Палладированный уголь как катализатор при восстановлении ароматических нитросоединений гидразингидратом. Дьюар, Мол (Palladised charcoal as a catalyst for the reduction of aromatic nitrocompounds by hydrazine hydrate. Dewar M. J. S., Mole T.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2556—2557 (англ.)

При восстановлении ароматич. нитросоединений (НС) $N_2H_4 \cdot H_2O$ в соответствующие аминосоединения (АС) может быть применим в качестве катализатора Pd/C. 60 *мг* НС, 20 *мг* 5%-ного Pd/C и 0,5 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте кипятят 5—10 мин., фильтрат упаривают досуха и выделяют АС. Восстановлены следующие НС (перечисляются в-во в *мг*/*мл* спирта, время р-ции в мин., выход АС в %, т. пл. в °С (из петр. эфира): 1-нитронафталин, 20/20, 10, 60, 49—50; 2-нитронафталин, 20/20, 10, 62, 109—110; 1-нитрофенантрен, 60/20, 5, 60, 144—145; 2-нитрофенантрен, 60/20, 10, 68, 82—83; 3-нитрофенантрен, 60/20, 10, 64, 86—87; 9-нитрофенантрен, 50/20, 5, 81, 134—135; 3-нитропирен, 40/20, 5, 64, 115,5—117; 2-нитрохризен, 25/30, 10, 65, 205—206 (из бзл.); 3-нитроперилен, 50/50, 10, 67, 220—230 (из бзл.); *n*-нитроанизол, 1000/20, 10, 63, 58—59; 8-нитрохинолин, 200/20, 5, 65, 62,5—64. И. Леви

15315. Основания Манниха, получаемые из алкилированных диоксикетонов, и их особые свойства. Профт (Über Mannich-Basen von alkylierten Dioxyketonen und ihre besonderen Eigenschaften. Profft Elmar), J. prakt. Chem., 1956, **5**, № 5-6, 299—303 (нем.)

При поисках лекарственных средств получены ди- и моноэфиры общей ф-лы 3,4-, 2,4-или 2,5-(RO)(R'O)-$C_6H_3COCH_2CH_2NC_5H_{10}$ (Ia — в), где R = *н*-C_3H_7 или *изо*-C_5H_{11}, R'— те же радикалы или H, по р-ции Манниха действием параформа и $C_5H_{10}NH \cdot HCl$ на соответствующие (RO)(R'O)$C_6H_3COCH_3$ (II); выход **I** (R = R' = C_3H_7) хороший, выход **I** (R = R' = *изо*-C_5H_{11}) < 40%, в случае **Iб** 12% и в случае моноэфиров 3,5—16%. **II** получены ацетилированием 1,2,-1,3- или 1,4-$(RO)_2C_6H_4$ (**III а** — в) и (RO)(HO)C_6H_4 (**IV**) по Фриделю—Крафтсу с высокими выходами. В случае **III б**, в одновременно происходит частичный гидролиз одной RO-группы. При 60—70° и более продолжительном времени выход моноэфиров значительно повышается. **II** получены также алкилированием резацетофенона с хорошим выходом. **III а**, в получены действием RBr и NaOH на $(HO)_2C_6H_4$ в спирте, выход 55—90%, при этом в отдельных случаях (напр., с 1,2-$(HO)_2C_6H_4$) образовывались также и **IV**. Полученные **I** испытывались как местноанестезирующие средства на язык чело-

века по сравнению с фаликаином (**V**). **Iб** более активны, чем **Ia**, **в**; наиболее сильным действием обладал **Iб** (монопропиловый эфир), превосходящий **V** и по силе, и по продолжительности действия. **Iб** (моноизопропиловый эфир) немного уступает **V** по силе, но вдвое превосходит его по продолжительности действия.

В. Скородумов

15316. Синтез алкилзамещенных 1-(алкилоксифенил)-этиламинов. Мак-Каубри (Synthesis of alkyl substituted 1-(alkyloxyphenyl) ethylamines. McCoubrey A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 9, 648—652 (англ.)

В поисках новых аналгетиков синтезированы алкилзамещ. 1-(алкилоксифенил)-этиламины общей ф-лы 3-R-4-R′-5-R″$C_6H_2CH(NH_2)CH_3$ (**I**) восстановлением оксимов 3-R-4-R′-5-R″ $C_6H_2COCH_3$ (**II**) Na / Hg в CH_3COOH + + CH_3OH, перечисляются R, R′, R″, т. пл. хлоргидратов (ХГ) в °С: $C_6H_{11}O$, HO, *н*-C_3H_7 (**Ia**), 175; $C_6H_{13}O$, HO, *н*-C_3H_7 (**Iб**) 148; H, $C_6H_{11}O$, CH_3, 202 (основание, т. кип. 140—145° / 1 *мм*); H, $C_6H_{11}O$, C_2H_5, 226 (основание, т. кип. 150—160° / 2 *мм*); H, $C_6H_{11}O$, *н*-C_3H_7, 169. Попытки синтеза **I**, где R = H, R′ = $C_6H_{11}O$, R″ = *н*-C_6H_5 или *н*-C_6H_{13}, различными методами успеха не имели. **II** получены циклогексилированием соответствующих оксипроизводных по ранее описанному методу (McCoubrey, J. Chem. Soc., 1951, 2931). 3-$C_6H_{11}O$-4-CH_2=$CHCH_2OC_6H_2COCH_3$ кипячением 1 час в $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ (**III**) превращается в **II** (R = $C_6H_{11}O$, R′ = HO, R″ = C_3H_5), выход 69%, т. пл. 58° (из бзн.), т. кип. 170—180° / 0,6 *мм*; оксим (ОК), т. пл. 107°. 3-*н*-$C_6H_{13}O$-4-$C_6H_5CH_2OC_6H_3COCH_3$ (из 3-HO-4-$C_6H_5CH_2OC_6H_3COCH_3$, выход 77%, т. пл. 74° (из бзн.)), дебензилируют на Pd/C в 3-*н*-$C_6H_{13}O$-4-$HOC_6H_3COCH_3$ (выход 89%, т. пл. 48° (из бзн.)), аллиловый эфир которого при 200° за 35 мин. дает **II** (R = *н*-$C_6H_{13}O$, R′ = HO, R″ = C_3H_5), выход 47%, т. кип. 175—180° / 0,9 *мм*, т. пл. 83° (из бзн., затем из сп.); ОК, т. пл. 85°. **II** (R = H, R′ = $C_6H_{11}O$, R″ = CH_3) получен из 3-CH_3-4-HO-$C_6H_3COCH_3$, выход 16%, т. кип. 145—150° / 0,4 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 181° (из этилацетата + сп.); ОК, т. пл. 100°. Восстановлением 2-HO-5-Br-$C_6H_3COCH_3$ (Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2487) получают 2-HO-4Br$C_6H_3C_2H_5$, выход 75%, т. кип. 160—170° / 22 *мм*, α-нафтилуретан, т. пл. 140° (из бзл.); циклогексиловый эфир последнего (выход 3%, т. кип. 210—212° / 16 *мм*) превращают в реактив Гриньяра и прибавлением к $(CH_3CO)_2O$ при —70° получают **II** (R = H, R′ = $C_6H_{11}O$, R″ = C_2H_5), т. кип. 190—192° / 3 *мм*; ДНГ, т. пл. 152°; ОК, т. пл. 121°. Это же в-во получают циклогексилированием 3-C_2H_5-4-HO-$C_6H_3COCH_3$, т. кип. 170—180° / 1 *мм*, т. пл. 95°, полученного ацетилированием *о*-этилфенола с выходом 60% (на израсходованный фенол). Гидрированием 3-C_3H_5-4-$HOC_6H_3COCH_3$ на Pd/C в спирте получают 3-*н*-C_3H_7-4-$HOC_6H_3COCH_3$, выход 100%, т. пл. 89—90°, который циклогексилируют в **II** (R=H, R′=$C_6H_{11}O$, R″=*н*-C_3H_7), выход 14%, т. кип. 145—150° / 0,3 *мм*; ДНФГ, т. пл. 141° (из этилацетата + сп.); ОК, т. пл. 114°. Гидрированием ХГ морфина на Pd / C в CH_3OH получен дигидроморфин, выход 89%; 1,1 *г* аллилового эфира последнего (выход 48%, т. пл. 77—78° (из бзн.)) при кипячении 45 мин. в **III** дает 0,7 *г* растворимого в щелочах в-ва, которое после восстановления на скелетном Ni в CH_3OH превращается в 2-*н*-пропилдигидроморфин (**IV**), выход 95%, т. пл. 99° (из бзн.). Из 4-Br-$C_6H_4OCOC_5H_{11}$ (т. кип. 125—130° / 2 *мм*) обработкой $AlCl_3$ в $C_2H_2Cl_4$ и нагреванием при 120° получен 2-$C_5H_{11}CO$-4-Br-C_6H_3OH (**V**), выход 86%, т. кип. 145—150° / 1 *мм*, т. пл. 58—59° (из бзн.); ДНФГ, т. пл. 206°; восстановлением **V** получен 2-C_6H_{13}-4-BrC_6H_3OH (**VI**), выход 86%, т. кип. 125—145° / 1 *мм*, т. пл. 52° (из бзн.); карбоксилирование продукта р-ции с 3 *экв* C_4H_9Li дает только *н*-C_4H_9COOH и **VI**; циклогексиловый эфир **VI** (выход 16%, т. кип. 195—200° / 0,5 *мм*) не дает реактива Гриньяра; р-ция с $(CH_3CO)_2O$ при —70° дала лишь следы кетона. 4-BrC_6H_4-$OCOC_4H_9$ по предыдущему дает 2-C_4H_9CO-4-BrC_6H_3OH, выход 45%, т. кип. 120—121° / 1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 231° (из этилацетата). 2-C_5H_{11}-4-BrC_6H_3OH, т. пл. 30° (из бзн.). **Ia** имеет ярко выраженное аналгетич. действие при 3—5 *мг/кг* внутрибрюшинно, LD_{50}26 ± 2 *мг/кг*; **Iб — д** и **IV** не обладают активностью.

В. Скородумов

15317. Синтез некоторых 1-фенил-2-амино-3-замещенных аминопропанолов-1 из α-оксиминооснований Манниха. Вулф, Онето (Synthesis of some 1-phenyl-2-amino-3-substituted-amino-1-propanols from α-oximino Mannich bases. Wolff Manfred E., Oneto J. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2615—2618 (англ.)

Для изучения фармакологич. действия синтезирован ряд $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)CH_2NRR'$ (**I**) в виде солей с 2 молями малеиновой (**II**), щавелевой (**III**) или HCl (к-ты) (в случае **I** и далее **а** R = R′ = CH_3; **б** R = CH_3, R′ = C_2H_5; **в** R = R′ = C_2H_5; **г** R = R′ = = C_3H_7; **д** R = R′ = C_4H_9; **е** R = R′ = *изо*-C_5H_{11}; **ж** R = CH_3, R′ = $C_6H_5CH_2$; **и** NRR′ = 1-пирролидил; **к** NRR′ = 1-пиперидил; **л** NRR′ = 2-метил-1-пиперидил). **I** получены по схеме: $C_6H_5COCH_2CH_2NRR' \cdot HCl$ (**IV**) → $C_6H_5COC(=NOH)CH_2NRR' \cdot HCl$ (**V**) → **I**. Взаимодействием 30 *г* $CH_3(C_2H_5)NH \cdot HCl$, 48,2 *г* ацетофенона (**VI**) и 13,5 *г* параформальдегида (**VII**) получен **IVб**, выход 40%, т. пл. 132—133° (из абс. сп.-эф.). Аналогично из **VI**, **VII** и соответствующих солей вторичных аминов синтезированы (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IV г** 37,5, 104—106 (из ацетона-эф.): **IVе**, 20,5, 91—93; **IVл**, 29, 128—130 (из абс. сп.-эф.) Для получения **V** в охлажд. р-р 0,1 моля **IV** в 100 *мл* абс. CH_3OH пропускают сухой HCl и постепенно порциями в 0,5 *мл* прибавляют 0,1 моля изобутилнитрита (**VIII**), через 4 часа после окончания р-ции отгоняют р-ритель в вакууме при 40°. Синтезированы следующие **V** (перечисляются выход в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель): **Vб**, 47, 127—128 (разл.; ацетон-эф.); **Vв**, 58, 157—158 (абс. сп.-ацетон): **Vг**, 65, 144—145 (ацетон-эф.); **Vд**,— 114—115 (разл.; ацетон-эф.); **Vж**, 79, 164—166 (разл.; абс. сп.); **Vи**, 60, 180—181 (разл.; абс. сп.-ацетон); **Vк**, 78, 197—198 (абс. сп.-эф.); **Vл**, 78, 190—191 (разл.; абс. сп.-эф.), **V** (NRR′ = 4-морфолинил), 79, 186—187 (разл.; абс. сп.-эф.), свободное основание,—, 117—119 (разл.; вода или бзл). Для получения **Va** р-р 0,12 моля $C_6H_5COC(=NOH)$-CH_2Cl и 0,89 моля $(CH_3)_2NH$ в 200 *мл* абс. спирта перемешивают в закрытом сосуде ∽ 12 час., отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в 300 *мл* эфира, фильтрат после отделения $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ подкисляют 20%-ным р-ром HCl в эфире до pH 1, выход 41%, т. пл. 169—170° (разл.; из абс. сп.). Из $C_6H_5COCH_2CN$ и **VIII** в абс. эфире получен α-оксимино-α-цианацетофенон, выход 62%, т. пл. 118—119° (из бзл.-CCl_4). Для синтеза **I** к 670 *мл* ∽ 0,45 М р-ра $LiAlH_4$ в эфире постепенно прибавляют 0,05 моля **V**, смесь нагревают еще 5 час., по охлаждении по каплям добавляют 50 *мл* воды и затем р-р 100 *г* KOOCCHOH CHOH COONa в 300 *мл* воды, из водн. слоя экстрагируют эфиром (3×100 *мл*) основание **I**. В случае **I г — д** р-р **V** тетрагидрофуране прибавляли к р-ру $LiAlH_4$ в эфире, **I ж** выделен в 2 диастереоизомерных формах. Получены следующие **I** (перечисляются выход в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель, к-та, с которой выделена соль): **Ia**, 14, 155—156 (разл.; абс. сп.-эф.), **II**; **Iб**, 44, 156—157 (разл.; абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), **II**; **Iв**, 42, 152—153 (разл.; абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), **II**; **Iв**, 30, 182—183 (разл.; сп.), **III**; **I г**, 33, 157—158 (абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), **II**; **I д**, 35, 150—151 (разл.; абс. сп. $CH_3COOC_2H_5$), **II**; **Iе**, 22,156—157 (абс. сп.-эф.), **II**; **Iж**, 40, 156—157 (абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), **II** (вероятно, *эритро*-форма);

I ж, 6, 139—140 (абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), II (вероятно, *трео*-форма); Iи, 55, 212—214 (разл.; абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), HCl; I к, 61, 219—220 ($CH_3COOC_2H_5$-эф.), HCl, фенилтиомочевинное производное, т. пл. 160—161°; Iк,—, 171—172 (абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), III; Iл,—, 155—156 (разл.; абс. сп.-$CH_3COOC_2H_5$), II. При восстановлении V (NRR′ = 4-морфолинил) указанным методом получен 1-фенил-2-оксимино-3-(4-морфолинил)-пропанол-1, выход 36%, т. пл. 125,5—128° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 179,5—180° (из абс. сп.-эф.).

Я. Комиссаров

15318. Сложные эфиры некоторых ростовых веществ основного характера. Хоскин (The basic esters of some plant growth regulators. Hoskin F. C. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 13, 3121—3122 (англ.)

С целью получения в-в спазмолитич. действия синтезирован ряд хлоргидратов (ХГ), а также бромметилатов (БМ) или йодметилатов (ИМ) β-диэтиламиноэтиловых эфиров к-т, являющихся ростовыми в-вами, и 2,3, 5-трийодбензойной к-ты (I). ХГ получены с выходами 60—80%, кроме ХГ эфира I (выход < 50%). Выходы БМ и ИМ составляли 70% и выше. Синтезированы следующие в-ва [перечислены исходная к-та, т. пл. ХГ эфира к-ты в °С (из сп.-эф.), т. пл. БМ в °С (из сп.-эф.), т. пл. ИМ в °С (из сп.-эф.)]: 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-та, 140—141,—, 102; 4-фторфеноксиуксусная к-та, 113,—, 134,5; 3-индолилуксусная к-та, 112,5—113,5, 138—139,—; 3-индолилпропионовая к-та, 140,5—141,5, —, —; α-нафтилуксусная к-та, 128—129, 147—149,—; β-нафтилуксусная к-та, 118,5—119,5,—, 70—74; I, 183—185,—, 187—188.

А. Берлин

15319. О некоторых новых производных фенилэтилуксусной кислоты. Сообщение I. Ди-Пако, Тауро (Su alcuni nuovi derivati dell acido fenil-etil-acetico. Nota I. Di Paco G. F., Tauro C. S.), Farmaco Ed. scient, 1956, **11,** № 6, 540—548 (итал.; рез. англ.)

В связи с фармакологич. свойствами фенилэтилуксусной к-ты (I) приготовлен ряд производных I. Смесь 16,4 *г* I, 165 *г* трихлорэтилена, 35 *г* порошка K_2CO_3 и 14 *г* хлоргидрата β-хлорэтилдиметиламина перемешивают 10 час. при 40—50°, кипятят 18 час., добавляют 100 *мл* воды, разгонкой органич. слоя выделяют β-диметиламиноэтиловый эфир I (II), т. кип. 146—148°/11 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 108° (эфир. р-р II насыщают HCl и упаривают); цитрат (спирт. р-р II обрабатывают спирт. р-ром лимонной к-ты, выпаривают), т. пл. 63° (из эф.); йодметилат (II, CH_3OH, CH_3J, кипячение 30 мин.), т. пл. 87—88°; бромметилат (II, CH_3OH, охлаждение, CH_3Br, кипячение 60 мин.), т. пл. 101—102°. Аналогично II получен β-диэтиламиноэтиловый эфир II, выход 95%, т. кип. 167—169°/13 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 115°; цитрат, т. пл. 109—110° (из абс. сп.); йодметилат, т. пл. 79°; бромметилат, т. пл. 102° К 16,25 *г* диэтиламина (III) в 50 *мл* безводн. C_6H_6 по каплям прибавляют 18,25 *г* хлорангидрида II (IV) в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, разгонкой фильтрата выделен диэтиламид I (V), выход 96%, т. кип. 163°/23 *мм*, т. пл. 23—24°. К 16,4 *г* I в 70 *мл* толуола добавляют понемногу 15,62 *г* P_2O_5 и затем по каплям 22 *г* III в 20 *мл* толуола, после окончания бурной р-ции кипятят 6 час., разгонкой фильтрата выделяют V, выход 92%. Из IV и 2-диэтиламиноэтиламина (после окончания бурной р-ции нагревают 5 час. при 105°) аналогично получен N, N-диэтиламиноэтиламид I, т. кип. 203—204°/20 *мм*. Из IV и N-2-аминоэтилморфолина (после окончания бурной р-ции нагревают 4 часа при 120°) получают морфолиноэтиламид I, т. кип. 242°/24 *мм*. Смесь 19,4 *г* пиперазина (VI) и 40 *г* IV медленно нагревают до 110° и затем 4 часа при этой т-ре, получен N, N-ди-(фенилэтилацетил)-пиперазин, т. пл. 173—175° (из этилацетата). 19,3 *г* этилового эфира I и 16,6 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 75 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, получают *сим*-ди-(фенилэтилацетил)-гидразид, т. пл. 216°. К взвеси 14,5 *г* гваяколята Na в 40 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют по каплям 18,25 *г* IV в 20 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час, после обычной обработки выделен 2-метоксифениловый эфир I, т. кип. 190—207°/20 *мм*, т. пл. 49—50°. 18,6 *г* измельченной Na-соли I в 70 *мл* абс. спирта и 13,65 *г* гексаметонхлорида $(CH_3)_3N(Cl)(CH_2)_6N(Cl)(CH_3)_3$ кипятят 1 час, фильтрат выпаривают, получают *бис*-(фенилэтилацетат)-гексаметонат, т. пл. 156° (из петр. эф.). Аналогично получен фенилэтилацетат холина, т. пл. 78°. Смесь 19,4 *г* гексагидрата VI и 37 *г* I в 200 *мл* спирта кипятят 4 часа, удаляют спирт, измельченный остаток кипятят несколько минут с 150 *мл* эфира, получают дифенилэтилацетат пиперазина, т. пл. 140°.

Л. Яновская

15320. Гидролиз I-*n*-нитрофенил-1-окси-2-ациламинопропена-2. Иличето, Патрон (Idrolisi di 1-p-nitrofenil-1-idrossi-2-acilammino-2-propeni. Iliceto Antonio, Patron Germano), Ann. chimica, 1956, 46, № 4, 267—274 (итал.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 31763) изучен гидролиз *n*-$O_2NC_6H_4CH(OH)\,C\,(NHCOR){=}CH_2$ (I) крепкими к-тами. При кратковременном нагревании I с конц. HCl образуются 1-*n*-нитрофенил-1-ацилоксипропаноны-2 *n*-$O_2NC_6H_4CH\,(O\,COR)\,COCH_3$ (II) за счет обычной миграции ацильного остатка N → O и гидролиза иминогруппы. При длительном нагревании I с конц. HCl образуются эквимолярные кол-ва *n*-нитробензоилацетила (III) и *n*, *n*′-дипропандионазоксибензола (IV). По описанной методике (РЖХим, 1955, 9529) получены *n*-$O_2NC_6H_4COC\,(NHCOR){=}CH_2$ (V) (приведены R, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 63, 124—125; CH_2Cl, 64, 117—118; $CHCl_2$, 66, 116—117; CCl_3, 70, 98—99; C_6H_5, 80, 137—138. Восстановлением V в спирте + немного глицерина посредством водн. р-ра $NaBH_4$ при — 5°—0° получены I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 64, 124—125; CH_2Cl, 72, 126—127; $CHCl_2$, 62, 138—138,5; CCl_3, 67, 92—94,5; C_6H_5, 84,144—145. 1 *г* I (R = CH_3) растворяют в 15 *мл* спирта, при 70° вводят 1 *мл* конц. HCl, через 5 мин. медленно выливают в воду со льдом, оставляют при 0° на 1 час, получено 0,33 *г* II (R = CH_3), т. пл. 98—100° (из 70%-ного сп.); аналогично из 200 *мг* I (R = $CHCl_2$) получено 70 *мг* II (R = $CHCl_2$), т. пл. 115—116° (из сп.); II (R = $CHCl_2$) приготовлен также из I (R = CH_3) действием $(CHCl_2CO)_2O$ в пиридине с последующим выливанием р-ра в смесь конц. HCl и льда и оставлением при 0° на несколько часов. 2 *г* I (R = CH_3) нагревают при 70° 6 час. в 20 *мл* спирта с 2 *мл* конц. HCl, оставляют на несколько часов при 0°, получен IV, выход 85%, т. пл. 169—170° (из CH_3COOH или диоксана), $\lambda_{макс}$ 343 *мμ*, из маточного р-ра после выпаривания досуха извлечено эфиром 0,54 *г* неочищ. III. Тетраоксим IV, т. пл. 290—291° (разл.; из пиридина) хиноксалиновое производное, выход 93%, т. пл. 202—203° (из лед. CH_3COOH). Строение IV подтверждено также окислением CrO_3 в кипящей CH_3COOH до *n*, *n*′-азоксидибензойной к-ты, (VI), т. пл. 240—242°; метиловый эфир (VI, $SOCl_2$, кипячение 25—30 час., выпаривание досуха, затем обработка CH_3OH кипячением), выход 80—85%, т. пл. 201—203° (из CH_3OH); этиловый эфир (VII) получен аналогично, т. пл. 116—117° (из сп.). Приведены УФ-спектры IV, VII и азоксибензола.

Л. Яновская

15321. Некоторые новые галоидсодержащие прессорные амины типа синефрина. Карбон, Фосдик (Some new halogen-substituted pressor amines of the synephrine type. Carbon J. A., Fosdick L. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 7, 1504—1506 (англ.)

Синтезированы и исследованы на физиологич. активность хлоргидраты α-метиламинометил-(I) и α-этиламинометил-(II)-2-хлор-4-оксибензиловых спиртов. *м*-Хлорфенол (III) с $ClCH_2COCl$ (IV) превращен в *м*-$ClC_6H_4OCOCH_2Cl$ (IIIа), из которого нагреванием с $AlCl_3$ в CS_2 синтезирован 2-хлор-4-окси-ω-хлорацетофенон (V). При этом образуется также 4-хлор-2-окси-ω-хлорацетофенон (VI); строение V подтверждено его метилированием $(CH_3)_2SO_4$ и окислением продукта $KMnO_4$ в щел. р-ре до 2-хлор-4-метоксибензойной к-ты, т. пл., 204—205° (из разб. сп.); строение VI — образованием 6-хлор-3(2H)-бензофуранона, т. пл. 120—121° (из циклогексана), семикарбазон, т. пл. 217—220° (из сп.), при нагревании спирт. р-ра VI с CH_3COONa. Конденсацией V с N-метил-или N-этилбензиламинами (VII а, б) получены соответственно ω-бензилметиламино- и ω-бензилэтиламино-2-хлор-4-оксиацетофеноны (VIII а, б); гидрирование VIII а, б приводит к I и II. Наличие в этих соединениях Cl в положении 2 снижает их физиологич. активность в 400—500 раз по сравнению с эпинефрином. 0,78 моля III и 0,89 моля IV кипятят ~5 час. и извлекают эфиром IIIа, выход 56%, т. кип. 145—148°/11 *мм*. Реакционную смесь, образующуюся из 0,75 моля III и 0,9 моля IV, постепенно добавляют к 0,9 моля $AlCl_3$ в 0,5 *л* CS_2, кипятят ~ 2 час., отгоняют CS_2, остаток нагревают 2 часа при 135—140°, приливают 1,5 *л* разб. р-ра HCl, перегоняют с паром VI, выход 11%, т. пл. 74—75° (из петр. эф.); а из неперегоняющегося масла выделяют V (отфильтровывают V, из фильтрата извлекают горячей водой еще V), выход 21%, т. пл. 117—118° (из бзл.+ петр. эф.). К 0,034 моля VIIа или б в смеси 150 *мл* эфира и 50 *мл* диоксана добавляют 0,017 моля IV, встряхивают ~ 5 час., оставляют на 3 дня при 20°, отделяют осадок, приливают насыщ. спирт. р-р HCl, затем 0,1 *л* эфира и отделяют хлоргидрат (ХГ) VIIIа, выход 78%, т. пл. 145—150° (разл., из CH_3OH + эф.), или ХГ VIIIб, выход 52%, т. пл. 177—180° (разл.). 6,1 ммоля ХГ VIIIа или б в 40 *мл* абс. CH_3OH гидрируют при 20° и 3,4 *ат* над 0,1 *г* Pt (из PtO_2) и выделяют I, выход 69%, т. пл. 160—161° (из ацетона), или II, выход 65%, т. разл. 160—170° (из CH_3OH + эф.). Д. Витковский

15322. Синтез жирноароматических непредельных спиртов — аналогов трифенилкарбинола. II. Жирноароматические аналоги трифенилметановых красителей. Дашкевич Б. Н., Смоланка И. В., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 5, 619—624

Получены красители общей ф-лы $[4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4\text{-}CH{=}CHC(R)CH{=}CHC_6H_5]^+Cl^-$, где R = $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$ (Iа), R = $4\text{-}C_6H_5NHC_6H_4$ (Iб), R = C_6H_5 (Iв), и общей ф-лы $[4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CHC(R)CH{=}C(CH_3)_2]^+Cl^-$, где R = $4\text{-}C_6H_5NHC_6H_4$ (Iг) и R = $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$ (Iд). К 10 *г* 4-диметиламинодибензальацетона (II) и 35 *г* $(CH_3)_2NC_6H_5$ прибавляют 11,1 *г* $POCl_3$, нагревают на водяной бане 8 час., нейтрализуют $CaCO_3$, промывают эфиром, $CHCl_3$ извлекают Iа, выход 20,5%, т. пл. 92,5° (осажден эф. из хлф.). К 2,5 *г* II и 1,7 *г* $(C_6H_5)_2NH$ в 40 *мл* дихлорэтана (III) прибавляют 1,5 *г* $POCl_3$, нагревают 1,5 часа при 90°, выливают в 50 *мл* воды, осадок после отгонки III растворяют в $CHCl_3$, эфиром осаждают Iб, выход 52,5%. 10 *г* II и 11,3 *г* C_6H_5Br в C_6H_6 + абс. эфир постепенно добавляют к 1,86 *г* Mg в эфире, разлагают NH_4Cl, эфир. р-р сушат, упаривают до 50 *мл*, фильтрат насыщают HCl (газом), отделяют Iв, выход 73,4%; пикрат основания Iв, т. пл. 116,5° (из эфира + сп.). Из 2 *г* $4\text{-}(CH_3)_2C_6H_4CH{=}CHCOCH{=}{=}CH(CH_3)_2$ (IV) и 1,56 *г* $(C_6H_5)_2NH$ в 60 *мл* III с 2,68 *г* $POCl_3$ (60—70°, 3 часа) синтезирован Iг, выход 30,2%, т. пл.~ 105°, а из IV и $(CH_3)_2NC_6H_5$ аналогично Iа (70—80°, 5 час.) — Iд, выход 16,7%, т. пл.~ 115°. II получают добавлением 6 капель конц. NaOH к 10 *г* 4-диметиламинобензальацетона и 5,6 *г* C_6H_5CHO в 70 *мл* спирта и нагреванием, выход 85,5%, т. пл. 155°. При пропускании HCl в р-р II в абс. эфир + III образуется сине-зеленая соль; к 2 *г* II в III прибавляют 0,55 *г* SO_2Cl_2, абс. эфиром осаждают $[4\text{-}CH_3N{=}C_6H_4{=}CHCH{=}CCl{=}{=}CH{=}CHC_6H_5]^+Cl^-$, выход 92%. Из 35 *г* $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4\text{-}CHO$ и 21 *г* окиси мезитила в присутствии 8—10 капель конц. NaOH (кипятят 2 часа, ~ 20° 8 час.), получают IV, выход 50,6%, т. пл. 152,5° (из сп.). I на хлопчатобумажной ткани устойчивы к действию воды и света; в присутствии таннина (V) окраска становится значительно интенсивнее (приводится цвет ткани): Iа бордо с фиолетовым оттенком (без V); Iв, сине-зеленый (серо-голубой без V); Iб, зеленый с бронзовым отливом; Iг, темно-синий; Iд, темно-фиолетовый (сиреневый без V). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 51869. К. Хайкина

15323. Синтез α-фенил-β,β-диарил-β-[N-бензоил]-аминопропионовых кислот из N-бензоил-бензгидрилидениминов и α-хлормагнийфенилацетата натрия. Иванов Хр., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 537—540

$C_6H_5CH(MgCl)COONa$ (I) присоединяется к системе сопряженных связей N-ацилированных ароматич. кетиминов ArAr′C=NCOR (II) с образованием (после разложения водой) ArAr′C(NHCOR)CH(C_6H_5)COOH (III). Аналогичная р-ция между C_6H_5MgBr (IV) и II, Ar = Ar′=R=C_6H_5 (IIа) приводит к $(C_6H_5)_3CNHCOC_6H_5$ (V). Строение III Ar = Ar′ = R = C_6H_5 (IIIа) подтверждено тем, что IIIа под действием H_2SO_4 циклизуется подобно $(C_6H_5)_2C(OH)CH(C_6H_5)COOH$ (см. Ivanoff D., Jvanoff Tch. C. r. Acad. sci., 1948, **226**, 1199; РЖХим, 1955, 40098) превращаясь в 2-(*n*-сульфофенил)-3-фенилинденон (VI). К I из 0, 24 *г* Mg, 1 *г* $(CH_3)_2CHCl$ и 1,58 *г* $C_6H_5CH_2COONa$ (Ivanoff D., Nicoloff N., Bull. Soc. Chim., 1923, (4), **51**, 1325) в 45 *мл* эфира прибавляют 0,0075 моля IIа в 15 *мл* абс. C_6H_6 и кипятят 6 час.; разлагают ледяной водой и HCl, кристаллы (КР) отделяют, р-р извлекают 5%-ной щелочью и КР растворяют в экстракте при нагревании; после осаждения HCl (1 : 1), промывания водой и кипячения с 5—6 *мл* спирта (10 мин.) получают IIIа, выход 49%, т. пл. 238—239° (разл.; из этилацетата). Подобно этому из I и II Ar = *n*-$CH_3OC_6H_4$, Ar′ = R=C_6H_5 получают IIIб (Ar = *n*-$CH_3OC_6H_4$, Ar′ = R = C_6H_5), выход 53%, т. пл. 214—215° (разл., из этилацетата), а из IV (из 0,4 *г* Mg и 2,4 *г* MgBr) и 0,015 *г* IIа — V, выход 62%, т. пл. 164—165°. Кипячение IIIа с $(CH_3CO)_2O$ приводит, очевидно, к 3-бензоиламино-2, 3-дифенилинданону-1 (VII), т. пл. 204—205° (из этилацетата), а не к α, β-дифенилкоричной к-те, как ожидалось. Этот же VII получен при взбалтывании 5 мин. смеси 0,5 *г* IIIа и 5 *мл* конц. H_2SO_4. Если реакционную смесь оставляют на 5 час., то после дальнейшей обработки по методу Ч. Иванова (см. ссылку выше) получают VI, выход ~ 40%. Кипячением 3 часа 0,075 моля C_6H_5CN (VIII) с избытком IV получен $(C_6H_5)_2C{=}{=}NMgBr$; к взвеси последнего в эфире прибавляют 16,86 *г* C_6H_5COCl (IX) в равном объеме эфира и кипятят 3 часа. По охлаждении эфирный слой сливают, остаток разлагают абс. спиртом при нагревании; из фильтрата выпадает IIа, выход 70%, т. пл. 116—118° (из этилацетата). К *n*-$CH_3OC_6H_4C({=}NMgBr)C_6H_5$ (из 0,045 моля VIII и избытка *n*-$CH_3OC_6H_4MgBr$) в 30 *мл* абс. эфира прибавляют 8,5 *г* IX в равном объеме эфира и кипятят 4 часа, осадок промывают абс. эфиром и разлагают абс. спиртом, спирт. р-р выливают в 150 *мл* воды и подкисляют CH_3COOH, выход IIб 48%, т. пл. 106—108° (из этилацетата). В. Скородумов

15324. Производные арилоксипропана. Часть II. Синтез некоторых арилоксипропаноламинов для изучения их местноанестетического действия. Петров, Стивенсон, Томас (Aryloxypropane

derivatives. Part II. The synthesis of some aryloxypropanolamines for study as local anaesthetics. Petrow V., Stephenson O., Thomas A. J.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 9, 666—675 (англ.)

Получены $ROCH_2CHOHCH_2NR'R''$ (I), $RO(CH_2)_3NR'R''$ (II) и $(C_6H_5)_2CHOCH_2CHOHCH_2NR'R''$ (III). 23 г 1,2-эпокси-3-*о*-толилоксипропана и 30 г *изо*-$C_3H_7NH_2$ нагревают до начала р-ции, умеряют слишком бурное течение р-ции водой, нагревают 1 час при ~100°, отгоняют избыток амина, р-р в C_6H_6 обрабатывают HCl (газом), осадок кристаллизуют из CH_3OH + эфир, получают хлоргидрат (ХГ) I (R = *о*-$CH_3C_6H_4$, R' = H, R'' = *изо*-C_3H_7). Аналогично получены следующие I (перечисляются R, R', R'', т. кип. в °С/*мм* основания и т. пл. в °С ХГ): C_6H_5, H, H, —, —; C_6H_5, H, C_2H_5, —, 126; C_6H_5, H, *н*-C_3H_7, —, 141—142; C_6H_5, H, *н*-C_4H_9, —, 140; C_6H_5, H, $C_6H_5CH_2$, —, 185; C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 128/1, —; *о*-$CH_3C_6H_4$, H, C_2H_5, —, 115; *о*-$CH_3C_6H_4$, H, *н*-C_3H_7, —, 116; *о*-$CH_3C_6H_4$, H, *изо*-C_3H_7, —, 135; *о*-$CH_3C_6H_4$, H, *н*-C_4H_9, —, 101; *о*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, CH_3 132/1,5, —; *о*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, C_2H_5, —, 115; *о*-$CH_3C_6H_4$, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 170/1, —; *п*-$CH_3C_6H_4$, H, C_2H_5 (т. пл. 76°), —; *п*-$CH_3C_6H_5$, H, C_2H_5, —, 170; *п*-$CH_3C_6H_4$, H, *н*-C_3H_7, —, 170; *п*-$CH_3C_6H_4$, H, *н*-C_4H_9, —, 174; *о*-ClC_6H_4, C_2H_5, C_2H_5, 106—110/1, —, *п*-ClC_6H_4, C_2H_5, C_2H_5, 120/0,1, —; *п*-ClC_6H_4, *н*,C_4H_9, *н*-C_4H_9, 140/0,05, —; *п*-$CH_3OCOC_6H_4$, H, *н*-C_3H_7, —, 180; *п*-$CH_3OCOC_6H_4$, H, *н*-C_4H_9, —, 185; *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4$, H, *н*-C_3H_7, —, 153; *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4$, H, *н*-C_4H_9, —, 157; *п*-$C_4H_9OCOC_6H_4$, H, *н*-C_3H_7, —, 114; $C_{10}H_7$-1, H, *н*-C_3H_7 (т. пл. 104°), —, 138; $C_{10}H_7$-1, H, *п*-C_4H_9 (т. пл. 82°), —, 161—162. 44,5 г 1,2-эпокси-3-(2',6'-ксилилокси)-пропана (получен из 2,6-ксиленола-1 и эпихлоргидрина (IV), выход 70%, т. кип. 84/0,5 *мм*) кипятят 5 час. с 21,9 г $(C_2H_5)_2NH$, выход I [R = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, R' = R'' = C_2H_5 (Ia)] ~100%, т. кип. 121°/0,2 *мм*, ХГ, т. пл. 114—115°. Или 21,5 г 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3OCH_2 \cdot CHOHCH_2Cl$ (получен по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 39522) с высоким выходом, т. кип. 91°/0,1 *мм*), 40 *мл* C_6H_6 и 15 г $(C_2H_5)_2NH$ кипятят 5 час., промывают водой, из р-ра в C_6H_6 выделяют ХГ Ia действием HCl (газа), перекристаллизовывают из этилацетата со следами CH_3OH. Аналогично получены другие I (R = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$) (перечисляются NR'R'', т. пл. в °С, т. пл. ХГ в °С): NHC_2H_5, 76, 145—147; *н*-C_3H_7NH, 79, 152—153; *изо*-C_3H_7NH, 75—77, 141—142; NC_5H_{10}, —, 164—165. 11,7 г 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3O(CH_2)_3Br$ (V) и 6 г *н*-$C_3H_7NH_2$ по окончании экзотермич. р-ции кипятят 2 часа, спустя ~12 час. отделяют $C_3H_7NH_2 \cdot HBr$ и из эфир. р-ра выделяют ХГ II (R = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, R' = H, R'' = *н*-C_3H_7), т. пл. 162—163°. Аналогично получены ХГ II (NR'R'' = NC_4H_8O), т. пл. 170—171°, и II (NR'R'' = Δ^3-пиперидеинил), т. пл. 177—178°. Конденсацией 15 г неочищ. 1,2-эпокси-3-дифенилметоксипропана (VI) с 7,9 г безводн. $(C_2H_5)_2NH$ в 30 *мл* C_6H_6 (6 час.) (извлечение $CHCl_3$) получен III (R' = R'' = C_2H_5), т. кип. 156°/0,4 *мм*. Аналогично синтезированы следующие III (перечисляются NR'R'', т. пл. в °С основания, т. пл. в °С (ХГ): CH_3NH, 83, 135—136; C_2H_5NH 90—91, 117—119; *н*-C_3H_7NH, 61—63, 106—109; *изо*-C_3H_7NH, 55—60, 199—201; $(CH_3)_2N$ (т. кип. 154/0,3 *мм*), —; NC_5H_{10} 57—59, — (салицилат, т. пл. 136—138°); 4-бензилпиперазин-1 (IIIa), —, 218—220; а также N, N'-*бис*-(3-дифенилметокси-2-оксипропил)-пиперазин, т. пл. 116—118°, ХГ, т. пл. 216—218° (разл.). IIIa получен также конденсацией 2,8 г $(C_6H_5)_2CHOCH_2 \cdot CHOHCH_2Cl$ (VII) с 1,8 г $C_6H_5CH_2NC_4H_8NH$ в спирте в присутствии 400 *мг* NaOH (1 час. при ~20°, 3 часа при ~100°), разбавлением водой, осаждением ХГ из $CHCl_3$. К 34,5 г Na в 750 *мл* спирта и 183 г 2,6-ксиленола-1 прибавляют 909 г $Br(CH_2)_3Br$, кипятят 4 часа при 100°, отгоняют спирт, разбавляют водой и $CHCl_3$ экстрагируют V, т. кип. 80°/0,5 *мм*. 87 г $(C_6H_5)_2CHOH$ (VIII), 32 г $CH_2=CHCH_2OH$ (IX), 250 *мл* C_6H_6 и 200 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (X) кипятят 20 час., отделяя воду, промывают р-ром Na_2CO_3, получают $(C_6H_5)_2CHOCH_2CH=CH_2$ (XI), т. кип. 120°/0,2 *мм*. Или 160 г $(C_6H_5)_2CHBr$ и 200 г IX нагревают при ~100°, прибавляя 40 г KOH пятью порциями с интервалами по 10 мин., нагревают еще 8 час., выливают в воду, экстрагируют $CHCl_3$ и получают XI, т. кип. 101°/0,2 *мм*. 26,4 г XI прибавляют к охлажд. р-ру 18,32 г $C_6H_5CO_2OH$ в 490 *мл* C_6H_6 и выдерживают 4 дня при 0—5°, промывают разб. водн. NaOH, NaI и $Na_2S_2O_3$, получают VI, т. кип. 114°/1 *мм*. Или 92 г VIII в 100 *мл* CH_3OH прибавляют к 11,6 г Na в 160 *мл* CH_3OH, выпаривают в вакууме при 100° досуха; размешивают с 400 *мл* сухого C_6H_6, прибавляют 92,5 г IV и кипятят 16 час.; после подкисления CH_3COOH и фильтрования, из р-ра в C_6H_6 выделяют VI, т. кип. 130—134°/0,4 *мм*, если последнюю р-цию проводят с добавкой 2 г NaJ, после фильтрования, обработкой р-ра в C_6H_6 HCl (газом) получают 26 г $(C_6H_5)_2CH_2CH_2(C_6H_5)_2$, т. кип. 210°/0,4 *мм*, т. пл. 209° (из ацетона) вместо ожидаемого VII. VIII не реагирует с IV в присутствии конц. H_2SO_4, а образует $(C_6H_5)_2CHOCH(C_6H_5)_2$. 61,3 г VIII, 54 г $ClCH_2CH_2OH$ (XII), 500 *мг* X и 250 *мл* толуола кипятят 30 мин., отделяя воду, промывают р-ром $NaHCO_3$, получают $(C_6H_5)_2CHOCH_2CH_2Cl$, т. кип. 122°/0,3 *мм*. Применяя в последнем опыте 28,5 г $HOCH_2$-CH_2CN вместо XII получают $(C_6H_5)CHOCH_2CH_2CN$, т. кип. 158°/0,3 *мм*, т. пл. 58° (из бзн.). Р-р VI в C_6H_6 насыщают HCl через 24 часа при ~20°, промывают водой и перегоняют VII, т. кип. 140°/0,05 *мм*. Если 61,3 г VIII, 46,3 г $ClCH_2CHOHCH_2OH$ (XIII) и 500 *мг* X в 250 *мл* толуола кипятят 2,5 часа, отделяя воду, получают 58,3 г $(C_6H_5)_2CHOCH_2CH(CH_2Cl)OCH(C_6H_5)_2$ (XIV), т. кип. 230°/0,4 *мм*, т. пл. 85—87° (из бзн.) Если же р-цию проводят 1 час с 3 молями XIII, получают 19 г VII и 40 г XIV. Многие полученные соединения обладают местноанестетич. активностью (Ia в 3 раза выше активности лигнокаина), но вызывают некроз в месте инъекции. Часть I см. РЖХим, 1954, 10504. В. Скородумов

15325. Высшие гомологи интенсивно сладких веществ. Профт, Юмар (Höhere Intensivsüßstoff-Homologe. Profft E., Jumar A.), Chemiker Ztg., 1956, 80, № 10, 309—310 (нем.)

С целью выяснения зависимости сладкого вкуса 2-*н*-алкокси-5-нитроанилинов (I) от их строения, алкилированием 2-ацетамидофенола (II) *н*-RBr, нитрованием образующихся 2-*н*-алкоксиацетанилидов (III) и гидролизом получающихся 2-*н*-алкокси-5-нитроацетанилидов (IV) синтезированы I, где алкил = C_5H_{11} (а), C_6H_{13} (б), C_7H_{15} (в), C_8H_{17} (г), C_9H_{19} (д), $C_{10}H_{21}$ (е) и $C_{11}H_{23}$ (ж). Ia-ж, в отличие от низших гомологов совершенно не имеют сладкого вкуса, слегка горьковаты и не обладают местноанестезирующим действием. 1,25 моля II, 1,2 моля *н*-RBr и 0,72 моля K_2CO_3 кипятят в спирте 9 час., отгоняют р-ритель и извлекают эфиром III (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм* и (или) т. пл. в °С): а, 84, 152—160/0,6; б, 59, 155—158/0,4, ~53; в, 64, 165/0,3; г, 79, 180—182/0,8, ~44; д, 84, 51; е, 75, 55; ж, 57, 181—185/0,4. Смесь 0,1 моля IIIa-ж и 0,1 моля CH_3COOH добавляют при —4° к 75 г конц. H_2SO_4, постепенно приливают 25 *мл* нитрующей смеси (300 г HNO_3, *d* 1,4, в 1 *л* смеси), размешивают 30 мин., выливают в 1 *л* воды и отделяют IV (указаны выход в %, и т. пл. в °С): а, 73, 100,5; б, 71, 100; в, 75, 94; г, 70, 83; д, 68, 86; е, 67, 87; ж, 64, 76,5. IVa-ж кипятят 4—18 час. с 15%-ной HCl или оставляют с спирт. KOH и получают I: а, 95, 72; б, 93, 61; в, 93, 62,5; г, 52,57—57,5; д, 72,53; е, 83, 62,5; ж, 67,54. I и IV перекристаллизованы из спирта. Д. Витковский

15326. Электросинтез *о*- и *п*-метоксифенилгидразинов. Фиошин М. Я., Гирина Г. П., Ма-

маев В. П., Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 8, 2311—2312

Синтезированы *о*-метоксифенилгидразин (I) и *n*-метоксифенилгидразин (II) электровосстановлением $CH_3OC_6H_4N_2Cl$ на ртутном катоде в следующих оптимальных условиях (приведены продукт р-ции, выход в % по в-ву, выход в % по току, конц-ия соли диазония в *М*, конц-ия HCl (нормальность), плотность тока на катоде в *а/дм*²): I, 60,6, 45, 0,1, 0,15, 2,5; II, 66,6, 44,4, 0,05, 0,075, 5. Можно применять и более конц. р-ры, соблюдая соотношения конц-ий HCl и соли диазония: для I 1,8 и для II 1,5. А. Берлин

15327. К вопросу синтеза ароматических изоцианатов. Кутепов Д. Ф., Розанова Н. С., Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 6, 1737—1740

Синтезированы 2, 4, 5- и 3, 4, 5-$Cl_3C_6H_2NCO$ (I—II). К 35 *г* $COCl_2$ в 38 *г* сухого этилацетата (**III**) добавляют при 0—5° 15 *г* 2, 4, 5-$Cl_3C_6H_2NH_2$ (**IV**) в 83 *г* **III**, через 20 мин. нагревают до 20°, выдерживают 30—50 мин., пропуская при всех операциях ток $COCl_2$ (смесь А), получают 2, 4, 5-$Cl_3C_6H_2NHCOCl$ (**V**), выход 74,6%. От смеси А отгоняют **III**, из остатка $CHCl_3$ извлекают **I**, т. пл. 61°; растворимый в $CHCl_3$ осадок содержит (2, 4, 5-$Cl_3C_6H_2NH)_2CO$ (**VI**), т. пл. 304°. Аналогично (но без нагревания, при 0—4°) получают 3, 4, 5-$Cl_3C_6H_2NHCOCl$ (**VII**); при аналогичной обработке смеси в случае получения **VII** образуется только (3, 4, 5-$Cl_3C_6H_2NH)_2CO$, т. пл. > 300°. К смеси А (из 10 *г* **IV**) добавляют 200 *мл* **III**, упаривают в вакууме при 20°, нагревают до 30°, остаток обрабатывают $CHCl_3$, получают **I**, выход 74,24%, и **VI**, выход 1,46 *г*. **I** получают также нагреванием 2,5 часа р-ра **V** в сухом $(CH_2Cl)_2$ (из фильтрата); побочно образуется **VI** (в осадке). Аналогично из **VII** получают **II**, т. пл. 53,5°. При перегонке 15 *г* **V** в 100 *мл* **III** с последующей обработкой остатка CCl_4 получают из экстракта 2,4, 5-$Cl_3C_6H_2NHCOOR$ (**VIII**; R = C_2H_5, **VIIIa**), т. пл. 92°, и из осадка 3,06 *г* **VI**. Аналогично из **VII** получен 3,4, 5-$Cl_3C_6H_2NHCOOC_2H_5$, т. пл. 132,5°. При нагревании 3 часа **IV** с избытком ROOCCl получают **VIII** (R = CH_3 и C_3H_7), т. пл. 103 и 70° соответственно, а также **VIIIa**; последний синтезирован также нагреванием 3 часа смеси 10 *г* **V** и 70 *г* спирта. 17 *г* **V** и 60 *мл* сухого CH_2ClCH_2OH нагревают 3 часа при 129°, получают **VIII** (R=CH_2ClCH_2), т. пл. 98—100° (из хлф.). При нагревании 50 мин. смеси 3 *г* **V** и 75 *мл* **III**, насыщ. 15 *г* HCl (газа), в токе сухого HCl получено 115 *г* хлоргидрата **IV**, а из фильтрата выделено 0,14 *г* **VI**. Т. Амбруш

15328. Ацетиленовые сернистые соединения. I. Получение и свойства *n*-толилмеркаптоацетилена и 1-фенил-2-фенилмеркаптоацетилена. Трус, Хилл, Будакян (Acetylenic sulfur compounds. I. Preparation and characterization of *p*-tolymercaptoacetylene and 1-phenyl-2-phenylmercaptoacetylene. Truce William E., Hill Harry E., Boudakian Max M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 12, 2760—2762 (англ.)

Взаимодействием CH_2=CHBr (I) и *n*-толилмеркаптида Na (II) получен *n*-толилмеркаптоэтилен (III), превращенный далее в *n*-толилмеркаптоацетилен (IV). Из C_6H_5SCl (V) и фенилэтинилмагнийбромида (VI) синтезирован 1-фенил-2-фенилмеркаптоацетилен (VII), полученный также из фенилацетилена (VIII) и тиофенола (IX) через 1-фенил-2-фенилмеркаптоэтилен (X). Сульфон VII (XI) гидрированием превращен в фенил-β-фенилэтилсульфон (XII). Из V и VIII получен β-фенил-β-фенилмеркаптовинилхлорид (XIII), строение которого доказано гидролизом его сульфона в фенилбензилсульфон (XIV). Из 0,03 моля I и 0,03 моля II в 45 *мл* спирта в присутствии 0,1 *г* дифениламина (39 час., 125°) получен **III**, выход 88,3%, т. кип. 78°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5727; сульфон, т. пл. 65° (из сп.). Р-р 0,324 моля неочищ. 1,2-дибром-1-(*n*-толилмеркапто)-этана (из **III** и Br_2 в $CHCl_3$ при 0°) в 250 *мл* спирта прибавлен по каплям за 30 мин. к р-ру 0,648 моля KOH в 450 *мл* спирта, получен **IV**, выход 47,7%, т. кип. 73—77°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5721; Hg-производное, т. пл. 145,5—146,5° (из сп.). К эфирному р-ру **VI** (из 0,109 моля Mg, 0,109 моля C_2H_5Br и 0,098 моля **VIII**) прибавлено 0,098 моля **V**; после кипячения 1 час и обычной обработки выделен **VII**, выход 57%, т. кип. 155—170°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6629—1,6644; **XI**, т. пл. 73—74° (из петр. эф.). Из 0,25 моля **VIII** и 0,25 моля **IX** при 0° получен **X**, выход 78%, т. кип. 146—147°/1 *мм*. **X** аналогично **III** превращен в **VII**, выход 54%. Гидрированием в спирте с Pd/C **XI** превращен в **XII**, выход 43%, т.пл. 55,5—56,5° (из водн. сп.). Из 0,1 моля **V** и 0,1 моля **VIII** в 50 *мл* C_6H_6 получен **XIII**, выход 81%, т. кип. 158—161°/2,5 *мм*, 132—139°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,6405. Из 0,026 моля **XIII** в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ и 30%-ной H_2O_2 получен неочищ. сульфон, который кипятили 4 часа с р-ром 0,055 *моля* KOH в 100 *мл* 50%-ного спирта; выделено 3,51 *г* **XIV**, т. пл. 147—150° (из сп.). А. Берлин

15329. Получение *n*-толуолсульфохлорида. Огнянов И., Загорова А., Ж. прикл. химии, 1956, **29,** № 8, 1299—1301

При взаимодействии толуола и $HOSO_2Cl$ в присутствии 0,5 моля Na_2SO_4 на 3 моля $HOSO_2Cl$ при 60—70° образуется *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ с выходом 77% (неочищ.) с незначительной примесью *о*-изомера. В присутствии малых кол-в $ZnCl_2$ р-ция идет с почти 100%-ным выходом, но с преобладанием *о*-изомера. Т. Амбруш

15330. К сульфированию дифенила. Рам, Юрачка (Příspěvek k sulfonaci difenylu. Rahm J., Juračka F.), Chem. listy, 1956, **50,** № 5, 837—838 (чеш.)

При сульфировании дифенила (I) 100%-ной H_2SO_4 (1 час, 100°) образуется дифенил-4-сульфокислота (II) наряду с дифенил-4,4′-дисульфокислотой (III). При молярном соотношении H_2SO_4: **I** от 1 : 1 до 1,5 : 1 соотношение **II** : **III** изменяется от 55,7% **II** : 6,3% **III** до 67,9% **II** : 10,7% **III**. Описанная **II** (из **I** и H_2SO_4) с т. пл. 137,5—138,5° представляет собой моногидрат; **III** с т. пл. 240° (разл.) является дигидратом. При 68° и 140° изменяется кристаллич. структура **III**.

Jaromír Plešek

15331. Простой синтез 1,2-бензфлуоренона. Бергман (A simple synthesis of 1,2-benzofluorenone. Bergmann E. D.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **A5,** № 2—3, 150—154 (англ.)

Действием $AlCl_3$ на 1-бензоилциклогексен (I) получен 1, 2, 3, 4, 1а, 4а-гексагидрофлуоренон (II). Аналогично, 1-(α-нафтоил)-циклогексен (III) превращен в 1,2-бенз-5, 6, 7, 8, 5а, 8а-гексагидрофлуоренон (IV), который дегидрирован в 1,2-бензфлуоренон (V). При синтезе **I** (т. кип. 145°/4,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 150—151° (из C_4H_9OH) из циклогексена (**VI**) и C_6H_5COCl в остатке от перегонки найден 1-бензоил-4-хлорциклогексан, т. пл. 108° (из C_6H_{12}). Р-р 50 *г* циангидрина циклогексанона (т. кип. 126°/17 *мм*) в 100 *мл* C_6H_6 при — 10° обработан 77 *г* $SOCl_2$ (12 час., 20° и 4 часа, кипячение); выделен 1-цианциклогексен, выход 81%, т. кип. 77—85°/12 *мм*, из которого при действии C_6H_5MgBr также образуется **I**. Р-р 16,8 *г* **I** в 100 *мл* CH_2ClCH_2Cl кипятили 8 час. с 13,5 *г* $AlCl_3$; образовался **II**, выход 80%, т. кип. 152—154°/5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 190° (из C_4H_9OH). Из **VI** и хлорангидрида α-нафтойной к-ты (т. кип. 124°/1,7 *мм*) синтезирован **III**, выход 70%, т. кип. 194—195°/2,3 *мм*, 170—172°/0,9 *мм*; ДНФГ, т. пл. 211° (из C_4H_9OH). При действии $AlCl_3$ на **III** образуется **IV**, выход 70%, т. кип. 176—190°/1,7 *мм*, т. пл. 89° (из сп.). Смесь 1,5 *г*

IV и 0,63 *г* S нагревали 2 часа при 250°; после хроматографирования на Al_2O_3 выделен V, выход 80%, т. пл. 132,5° (из *изо*-C_3H_7OH). А. Берлин

15332. Применение окиси алюминия при циклодегидратации ароматических соединений. Винджелло, Боржковец (The use of alumina in aromatic cyclodehydration. Vingiello Frank A., Bořkoveč Alexej), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3205—3207 (англ.)

Циклодегидратация ароматич. кетонов протекает успешно при их нагревании с Al_2O_3 в вакууме, даже при наличии пространственных затруднений. К р-ру мезитилмагнийбромида (из 0,16 моля броммезитилена) в 200 *мл* эфира прибавлен р-р 0,05 моля 2-(1-нафтилметил)-бензонитрила в 200 *мл* толуола, смесь после отгонки эфира кипятили 15 час., выделен хлоргидрат 2-(1-нафтилметил)-2′, 4′, 6′-триметилдифенилкетимина (I), выход 88%, т. пл. 195° (разл.; из хлф.-эф.). После нагревания (6 час., 180°) 2 *г* I, 25 *мл* воды и 10 *мл* конц. H_2SO_4 и хроматографирования продукта р-ции на Al_2O_3 получен 2-(1-нафтилметил)-2′, 4′, 6′-триметилбензофенон (II), выход 77%, т. пл. 159,5° (из ацетона). Смесь 2 *г* II и 15 *г* Al_2O_3 нагревали 2 часа при 240—250°/0,5 *мм*; после хроматографирования на Al_2O_3 получен 10-(2′, 4′, 6′-триметилфенил)-1,2-бензантрацен, выход 83%, т. пл. 144,5—145,5°; строение в-ва подтверждено УФ-спектром. Аналогично синтезированы следующие производные 1,2-бензантрацена (перечислены заместитель, выход %, т. пл. °С): 10-(2′, 6′-диметилфенил)-, 46, 134,5—135,5; 9-(2′, 6′-диметилфенил)-,6, 123,5 (и, вероятно, дигидропроизводное, т. пл. 193—200°); 10-фенил-, 99,—; 10-(2′-метилфенил)-, 82,—; 10-(3′-метилфенил)-, 92, —; 10-(4′-метилфенил)—, 96, —; 9-фенил-, 74, —; 9-(2′-метилфенил)-, 42, —; 9-(3′-метилфенил)-, 80, —; 9-(2′, 4′-диметилфенил)-, 75, —; 9-(2′, 5′-диметилфенил)-, 46, —; 9-(3′, 4′-диметилфенил)-, 68, —. Все т-ры плавления исправлены.

А. Берлин

15333. Синтез производных 4-метокси- и 4-окси-1-ациламиноантрахинона. Хаяси, Ситама (4メトキシおよび4-オキシ-1-アシルアミノアントラキノン-の合成. 林隆之, 舌間正和), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 116—117 (япон.)

Смесь 1 моля 4-метокси-1-аминоантрахинона (I) и 2 молей RCOCl (R = C_6H_5, *n*-$CH_3OC_6H_4$, *n*-ClC_6H_4, *n*-$NO_2C_6H_4$, *м*-$NO_2C_6H_4$) в $C_6H_5NO_2$ или *o*-$C_6H_4Cl_2$ (II) в присутствии 1,1 моля пиридина нагревают 1 час при 140°. Получен также продукт р-ции I с *n*-$C_6H_5C_6H_4$-COCl, синтезированным из 1,5 моля к-ты и 2,1 моля $SOCl_2$. Аналогично получены продукты конденсации 4-окси-1-аминоантрахинона с указанными хлорангидридами к-т (140°, 2 часа) в II. Выделенные с выходом 90—99% в-ва (очищены из II) — красно-оранжевые кристаллы, окрашивают хлопок в оранжево-красный цвет. Приведены данные о стойкости полученных в-в к свету и стирке.

Chem. Abstrs, 1956, 50, 4513. Katsuya Inouye

15334. Новый синтез фенантриламинов циклизацией нитрилов. Брадшер, Литл, Биверс (The cyclization of nitriles: a new route to some phenanthrylamines. Bradsher C. K., Little E. D., Beavers Dorothy J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2153—2156 (англ.)

Получены замещ. в положение 10 9-аминофенантрены (Ia — е) (указан заместитель **а** H; **б** CH_3; **в** C_2H_5; **г** C_3H_7; **д** C_4H_9; **е** *n*-$CH_3OC_6H_4CO$) циклизацией *o*-$C_6H_5C_6H_4CHRCN$ (II) в присутствии конц. H_2SO_4. Изомеризация, аналогичная р-ции Гёша, протекает, по мнению авторов, с промежуточным образованием *o*-$C_6H_5C_6H_4CHR\overset{+}{C}=NH$. Получены также N,N-*бис*-2-оксиэтильное производное Iб (III) и N,N-*бис*-2-хлорэтильные производные Iб (IV) и Iг (V). В-ву Iе ранее ошибочно приписывалось строение амида 9-(*n*-метоксифенил)-10-фенантренкарбоновой к-ты (J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 277). Iе с HBr и CH_3COOH образует салициловую к-ту; с HNO_2 дает диазониевую соль, сочетающуюся с β-нафтолом. Полученному ранее (см. ссылку выше) продукту циклизации этой соли приписывается строение 1,2,3,4-дибенз-6-метоксифлуоренона. В случае II (R = $C_6H_5CH_2$) и нитрила 2-фенил-4-метоксифенилуксусной к-ты вместо циклизации протекает в основном сульфирование; 2-(*n*-BrC_6H_4)-5-$BrC_6H_3CH_2CN$ в этих же условиях переходит в соответствующий амид, а *o*-$C_6H_5C_6H_4C(CN)(C_4H_9)_2$ (из II (R=H), иC_4H_9Br, выход 65,5%, т. кип. 164—174°/1,5—2 *мм*, т. пл. 60—61,5° (из CH_3OH)) дает 10,10-дибутил-9-кето-9,10-дигидрофенантрен. II получены из II (R = H) и алкилгалогенидов в присутствии $NaNH_2$ (см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3235; РЖХим, 1955, 31618). II (R = C_4H_9) получен в эфире, выход 58%, т. кип. 150,5—151/0,5 *мм*, $n^{24.5}D$ 1, 5524; II (R = $C_6H_5CH_2$), т. кип. 182—185/1 *мм*. II растворяют при 0° в конц. H_2SO_4 (10 *мл* к-ты на 1 *г* II), через 3 часа выливают на лед при сильном размешивании, соль I отделяют, растворяют в миним. кол-ве спирта, нейтрализуют содой, к фильтрату добавляют воду до помутнения, I перекристаллизовывают из спирта. Ниже перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. хлоргидрата в °С, т. пл. бензоильного производного (из I и C_6H_5COCl в смеси C_6H_6-абс. пиридин) в °С (из бзл.-гексана): Iа, 72—85, 138—138,5, 278 (разл.), 199—201; CH_3, 61, 148,5—150, 275,5—277, 251—252; C_2H_5, 83, 117,5—119,5, 268—270, 241—243; C_3H_7, 74, 101—102,5, 250,5—252, 220—221, 5; C_4H_9, 62, 70,5—72, 275—277, 171—172 (дибензоильное производное). 5 *г* Iб выдерживают в запаянной трубке 20 час. при 175—179° с 2,12 *г* окиси этилена, получен III, выход 47,5%, т. пл. 144,5—146° (разб. сп.); выход IV 50% (из III и $POCl_3$), т. пл. 100,5—102° (лигр.). V, т. пл. 109—111° (лигр.), получен нагреванием (20 час., 175°) 5 *г* Iг и 1,88 *г* окиси этилена с последующим действием $POCl_3$. В. Дашунин

15335. Получение 7-метилнафтола-2. Холсалл, Томас (The preparation of 7-methyl-2-naphthol. Halsall T. G., Thomas D. B.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2564—2565 (англ.)

Синтезирован 7-метилнафтол-2 (I). Показано, что ранее полученному в-ву (Shreve, Lux, Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 306) ошибочно приписано строение I, что описанный там же 2-метокси-7-метилнафталин (II) с т. пл. 78° является 2-метокси-6-метилнафталином. Циклизацией γ-*n*-метоксифенил-α-метилмасляной к-ты в присутствии $SOCl_2$ и $AlCl_3$ получен II, т. пл. 87,5—88,5° (из водн. CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон 1, 2, 3, 4-тетрагидро-7-метокси-2-метил-1-оксонафталина, т. пл. 239°. 1, 6 *г* II кипятят 2 часа с 3 *мл* 46%-ной HBr и 5 *мл* CH_3COOH, получают I, т. пл. 118° (из водн. CH_3COOH, затем возгонка).

Т. Амбруш

15336. 1,8-диоксинафталин. Бы у Хой, Лави (1 : 8-dihydroxynaphthalene. Buu-Hoi Ng. Ph., Lavit Denise), J. Chem. Soc., 1956, July, 2412—2415 (англ.)

При метилировании в щел. среде 1,8-диоксинафталина (I) образуется смесь 8-метоксинафтола-1 (II) и 1,8-диметоксинафталина (III). При применении спирта в качестве р-рителя выход III возрастает. III реагирует с диметилформамидом (IV) и $POCl_3$ с образованием 4,5-диметоксинафтальдегида-1 (V). Строение V подтверждено тем, что при его конденсации с $C_6H_5CH_2CN$ (VIa) образуется β-(4,5-диметоксинафтил)-α-фенилакрилонитрил (VIIa), деметилированный до β-(4,5-диоксинафтил)-α-фенилакрилонитрила (VIII). Анало-

гично при замене VIa на n-$ClC_6H_4CH_2CN$ (VIб) и n-$BrC_6H_4CH_2CN$ (VIв) выделены β-(4,5-диметоксинафтил)-α-n-хлорфенилакрилонитрил (VIIб) и -α-n-бромфенилакрилонитрил (VIIa). Ацетилированием I синтезирован 1-ацетил-4,5-диметоксинафталин (IX), который дает с изатином (X) по Пфитцингеру 2-(4,5-диметокси-1-нафтил)-цинхониновую к-ту (XI), полученную также из V, анилина и $CH_3COCOOH$ (XII). По Кижнеру—Вольфу, с последующим деметилированием из V и из IX получены 4,5-диокси-1-метил-(XIII) и 4,5-диокси-1-этилнафталин (XIV). Из 4,5-диметокси-1-метилнафталина (XV) и IV синтезирован 4,5-диметокси-8-метилнафтальдегид-1 (XVI), конденсация которого с VIa, однако, не идет. XVI восстановлен по Кижнеру—Вольфу в 1,8-диметокси-4,5-диметилнафталин (XVII); соответствующее диоксисоединение не выделено. I реагирует с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (XVIII) в присутствии HCl с образованием 4′-окси-4-метил-7,8-бензкумарина (XIX). II в этих условиях превращен в 4′-метокси-4-метил-7,8-бензкумарин (XX), деметилированием которого получен XIX. Этим же путем из I и этилового эфира 2-оксоциклопентанкарбоновой к-ты (XXI) получен 4′-окси-3,4-циклопентен-7,8-бензкумарин (XXII); из I и этилового эфира 2-оксоциклогексанкарбоновой к-ты (XXIII)—4′-окси-3,4-циклогексен-7,8-бензкумарин (XXIV). К 20 *г* I в 155 *мл* 10%-ного KOH постепенно добавляют 36 *г* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 10 мин., добавляют 10 *г* KOH и затем $(CH_3)_2SO_4$ до кислой р-ции, снова добавляют KOH и $(CH_3)_2SO_4$; экстрагируют C_6H_6 масло с т. кип. 167—168°/12 *мм*, из которого выделено 7 *г* III, т. пл. 157°; пикрат т. пл. 172° (из сп.), и 8 *г* II, т. пл. 55—56° (из сп.). 20 *г* III, 10 *г* IV и 18,5 *г* $POCl_3$ в 20 *мл* толуола кипятят 3 часа, смесь обрабатывают 30 мин. горячим конц. р-ром CH_3COONa и экстрагируют C_6H_6, V, выход 19 *г*, т. кип. 221°/12 *мм*, т. пл. 95° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 259° (из CH_3COOH). Спирт. р-р 2 *г* V и 1,3 *г* VIa встряхивают с 5 *мл* 20%-ного NaOH, через 30 мин. отделяют 1,5 *г* VIIa, т. пл. 176°. VIIб и VIIв получены аналогично, т. пл. 195° и 193° (из сп. бзл.) 1 *г* VIIa и 6 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ кипятят 10 мин., разбавляют водой и отделяют VIII, выход 0,6 *г*, т. пл. 212° (из CH_3COOH). Из 17 *г* V и 7 *г* 95%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 100 *мл* $(CH_2OH)_2$ получены 10 *г* XV, т. кип. 172—173°/12 *мм*, т. пл. 65° (из сп.); пикрат, т. пл. 169° (из сп.). 1,5 *г* XV деметилируют $C_5H_5N \cdot HCl$, выход XIII 0,8 *г*, т. пл. 134° (из бзл.). К 9 *г* III и 4,2 *г* CH_3COCl в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ постепенно добавляют при 0°. 7,2 *г* $AlCl_3$, через ~12 час. (~20°) добавляют воду, отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$ и экстрагируют IX C_6H_6, выход 8 *г*, т. кип. 232—233°/15 *мм*, т. пл. 129° (из сп.). Из 4,5 *г* IX получены 1,5 *г* 4,5-диметокси-1-этилнафталина, т. кип. 187—188°/12 *мм*, т. пл. 76°; пикрат, т. пл. 147° (из сп.); XIV, т. пл. 84° (из C_6H_{12}). 1,5 *г* IX, 1 *г* X и 1,1 *г* KOH в 30 *мл* спирта кипятят 48 час., добавляют воду, выделен XI, т. пл. 274° (из сп.). Спирт. р-р 1 *г* V, 0,5 *г* анилина и 0,45 *г* XII кипятят 5 час. и отделяют XI. Из 7,8 *г* XV, 3,7 *г* IV и 6,8 *г* $POCl_3$ получены 7,6 *г* XVI, т. кип. 226—227°/12 *мм*, т. пл. 137° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 257° (из CH_3COOH). 6 *г* XVI восстанавливают 2,5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, выход XVII 3,3 *г*, т. кип. 188—190°/12 *мм*, т. пл. 78° (из сп. или петр. эф.); пикрат, т. пл. 181° (из сп.). Спирт. р-р 4 *г* I и 10 *г* XVIII насыщают HCl, через ~12 час. разбавляют водой и отделяют XIX, выход 3 *г*, т. пл. 224° (из бзл.). Аналогично получен XX, т. пл. 205° (из CH_3COOH). Этим же методом из 1 *г* I и 1,2 *г* XXI (или XXIII) получены XXII (1 *г*), т. пл. 213° (из CH_3COOH), или XXIV, т. пл. 193° (из бзл.). И. Леви

15337. Потенциальные радиосенсибилизаторы. Некоторые хиноны и родственные соединения. Андрюс, Марриан, Максуэлл (Potential radiosensitizers: some quinones and related compounds. Andrews K. J. M., Marrian D. H., Maxwell D. R.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1844—1854 (англ.)

Учитывая то, что некоторые натриевые соли гидрохинондифосфатов усиливают лечебный эффект рентгеновских лучей по отношению к растущим тканям, авторы для исследования метаболизма синтезировали соединения с мечеными атомами: кислые дифосфаты 2-метил-C^{14}-1,4-нафтогидрохинона (I, Ia — немеченый) и 3-бром-Br^{82}-2-метил-1,4-нафтогидрохинона (II) в виде их Na-солей. В качестве модельных соединений получены кислый дифосфат 2,3-дийод-J^{131}-5,6-диметилгидрохинон (III) из 2,3-дибром-5,6-диметилхинона (IV) обменом с NaJ^{131}, последующим восстановлением и р-цией с $POCl_3$. Предварительные испытания показали, что у II и III in vivo быстро отщепляется галоид в виде иона, по-видимому, в результате энзиматич. дефосфорилирования и установления равновесия между гидрохиноном и хиноном. Диазореакцией 2-амино-6-метилнафталин (V) переведен в 2-йод-6-метилнафталин (VI), из которого окислением синтезирован 6-йод-2метил-1,4-нафтохинон (VII) с низким общим выходом. Строение VII подтверждено окислением $KMnO_4$ в 4-йодфталевую к-ту. VII или соответствующий ди-(динатрийфосфат) гидрохинона (VIII) не обменивают J при действии J_2^{131} в C_4H_9OH (в случае VII) или в CCl_4 (в случае VII и VIII). Подобно этому не удалось получить 3-йод-J^{131}-2-метил-1,4-нафтохинон (IX) или 3-J^{131}-Ia. Действием 3 молей Br_2 на 2-метил-5,8-дигидро-1,4-нафтогидрохинон (X) получен 3, 6, 7-трибром-2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-1,4-нафтогидрохинон (XI). При более жестком бромировании X образуется 2, 3, 6, 7,-тетрабром-2-метил-2, 3, 5, 6, 7, 8-гексагидро-1,4-нафтогидрохинон (XII); последний по УФ-спектру ($\lambda_{макс}$ 275 *мμ*) сходен с 2, 3-дибром-5,6-диметил-2,3-дигидробензохиноном (XIIa); Действием N-бромсукцинимида на 2-метил-1,4-нафтохинон (XIII) в присутствии $(C_6H_5CO_2)_2$ синтезирован 2-бромметил-1,4 нафтохинон (XIV). Р-цией диацетата 2-метил-1,4-нафтогидрохинона (XIIIa) с бромсукцинимидом получен диацетат 2-бромметил-1,4-нафтогидрохинона (XIVa), который с NaJ дает 1,4-диацетокси-2-йодметилнафталин (XV). 57,8 *мг* 2-метил-C^{14}-1,4-нафтохинона (с содержанием 1 *мкюри* C^{14}) и 940 *мг* XIII в 60 *мл* сухого эфира гидрируют с PtO_2 при атмосферном давлении, эфир удаляют в вакууме в токе N_2, прибавляют 12 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и затем за 30 мин. при 0° 10 *мл* $POCl_3$, перемешивают еще ~12 час. (~20°), прибавляют лед и 2 н. NaOH до pH 8—9, перемешивают еще 3 часа, поддерживая слабощел. р-цию, органич. слой отделяют и промывают 1 н. NaOH (2×10 *мл*), щел. р-ры промывают CH_2Cl_2, нейтрализуют HCl, добавляют 6 *г* NH_4Cl и 6 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, фильтрат подкисляют 12 *мл* конц. HCl, извлекают 1 н. NaOH (4×20 *мл*), водн. р-р нейтрализуют конц. HCl, упаривают в вакууме под N_2 до 40 *мл*, прибавляют 2 *г* NH_4Cl и 3,5 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (осветляют, Hyflo), кипячением осаждают ди-Ва-соль I·4,5 H_2O, перекристаллизовывают из воды, выход 38%. Тетра-Na-соль I получают с помощью ионообменника (дауэкс 50, Na-форма). Током N_2 переносят сухой Br_2^{82} (из 1,4 *г* KBr_2^{82}, содержащего 250 *мкюри* Br^{82} и MnO_2, в H_2SO_4, 40—70°) в смесь 1 *г* XIII, 2 *г* CH_3COONa и 15 *мл* CH_3COOH, при охлаждении жидким воздухом, нагревают, добавив 5 *мл* CH_3COOH, при 50° 3 часа, охлаждают, добавляют воду, получают 3-(бром)-Br^{82}-2-метил-1,4-нафтохинон (XVI), который, как при получении I, гидрируют и р-цией с $POCl_3$ превращают в II (сначала отгоняют р-ритель в вакууме в токе N_2, затем гидролизуют), выход тетра-Na-соли II·$7H_2O$ 34% (осаждена сп. из водн. р-ра). 5 *г* IV и 7 *г* NaJ кипятят ~12 час. в 125 *мл* $CH_3COC_2H_5$, упаривают в вакууме, суспензию в ацетоне выливают в воду, получают 2,3-дийод-5,6-диме-

тил-1,4-бензохинон (XVII), выход 45,5%, т. пл. 159,5—160° (из сп.). Аналогично получают XVII с J^{131}. 1 *г* дибромхинона и 1 *г* NaJ в этих же условиях дают дийодхинон, выход неочищ 62%, т. пл. 148—149° (из сп.). 3,5 *г* XVII в эфире восстанавливают водн. $Na_2S_2O_4$, как в случае II, действуют $POCl_3$, упаривают в вакууме при 100°, р-р в CH_2Cl_2 обрабатывают льдом и NaOH (pH 8—9), добавляют р-р 20 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, центрифугированием отделяют осадок, из р-ра спиртом осаждают ди-Ba-соль немеченого III, выход 66%, который превращают (дауэкс 50, H^+-форма) в немеченый III, выход 52%, т. пл. 242,5° (разл. из воды). Аналогично получают III. Диазотируют V (H_2SO_4, $NaNO_2$) и р-цией с KJ получают VI, выход 42%, т. пл. 146—147° (из лигр.). 2,68 *г* VI в 15 *мл* CH_3COOH окисляют 5 *г* CrO_3 в 3,5 *мл* воды и 3,5 *мл* CH_3COOH при $<$ 40°, через 1 час ($\sim$ 20°) нагревают на водяной бане 30 мин., выход VII 37%, т. пл. 136—137°. VII в эфире восстанавливают водн. $Na_2S_2O_4$ в 6-йод-2-метил-1,4-нафтогидрохинон, который, как в случае I и II, превращают в соответствующую ди-Ba-соль дифосфата, переведенную в VIII р-цией с Na_2SO_4 (выход 0,8 *г* из 2,6 *г* VII). 1 *г* XIII, 1 *г* бромсукцинимида, 15 *мг* $(C_6H_5CO_2)_2$ в 7,5 *мг* $(CH_3CO)_2O$ нагревают несколько минут при 135°, выливают на лед, выход XIV 27,5%, т. пл. 96° (из сп. и CH_3OH). Аналогичной р-цией (в CCl_4, освещение лампой 200 *вт*) XIIIa переведен в XIVa, выход 61%, т. пл. 145—146° (из CH_3OH). XIVa кипятят 1 час с NaJ в ацетоне, получают XV, выход 64%, т. пл. 125,5° (из сп.). К кипящему р-ру 16 *г* аддукта толухинона с бутадиеном-1,4 в 25 *мл* CH_3COOH добавляют 10 капель 50%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, отделяют X, выход 86%, т. пл. 172—173°. X фосфорилируют, как описано выше, получают ди-Ba-соль (осаждена сп. из водн. р-ра), выход 96%; последнюю с H_2SO_4 превращают в дифосфат, который в CH_3OH с 3 *мл* $C_6H_{11}NH_2$ дает среднюю соль (XVIII) (с 1,5 H_2O), выход 48%, т. пл. 213° (разл.); соль с 1 мол. $C_6H_{11}NH_2$ и 1,5 мол. H_2O получают добавлением 3 *мг* 7 н. H_2SO_4 к 1 *г* XVIII в 3 *мл* воды, т. пл. 211—212°. 1 *г* X в 8 *мл* эфира встряхивают с 0,91 *г* Br_2 в 3 *мл* CH_3COOH до растворения, добавляют 1 *экв* Br_2 в CH_3COOH, отделяют XI, выход 85%, т. разл. $>$ 300°. Встряхиванием 3,5 *г* XI в 200 *мл* эфира с 5 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 2 *мл* H_2SO_4 в 50 *мл* воды получают соответствующий хинон (XIX), выход 78%, т. пл. 141—142° (из толуола + сп.). 1 *г* XI и 2 *г* NaJ в 8 *мл* ацетона кипятят $\sim$ 12 час., выливают в р-р $Na_2S_2O_3$, извлекают эфиром, экстракт встряхивают с подкисленным р-ром $K_2Cr_2O_7$, из эфир. р-ра выделяют 3-бром-2-метил-5,8-дигидро-1,4-нафтохинон (XX), выход 82%, т. пл. 142° (разл.; из сп.). XX при окислении CrO_3 в CH_3COOH (90°) дает XVI (немеченый), образующийся также при стоянии XX. К горячему р-ру 1 *г* X в 10 *мл* CH_3COOH + 10 *мл* воды прибавляют 2,8 *г* Br_2 в 1 *мл* CH_3COOH, кипятят несколько секунд, охлаждением выделяют 61% XII, т. пл. 148—149° (из сп.). 1 *г* XII и 2 *г* NaJ в 20 *мл* ацетона кипятят 30 мин., получают 6,7-дибром-2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-1,4-нафтохинон (XIIб), выход 52%, т. пл. 72—73° (из сп.). При кипячении 3 *г* XII с 9 *г* NaJ в 140 *мл* ацетона 24 часа и обработке продукта р-ции CrO_3 в CH_3COOH (50°) образуется XIII. 1 *г* толухинона (XXI) в 5 *мл* CH_3COOH обрабатывают 0,45 *мл* Br_2 в 5 *мл* CH_3COOH, сразу же добавляют 1 *г* CH_3COONa, нагревают ($\sim$ 100°) до начала р-ции, через 5 мин. выливают в воду, получают 5-бромтолухинон (XXII), выход 23%, т. пл. 105—107° (из гексана). При использовании двойных кол-в Br_2 и CH_3COONa образуется 3, 5,6-трибромтолухинон, выход 30%, т. пл. 233° (разл., из сп., возгонка при 140—160°/1 *мм*). 1 *г* XXI в 5 *мл* CH_3COOH обрабатывают 2 *мл* 50%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, после обесцвечивания р-ра добавляют 5 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 2 *мл* H_2SO_4 в 50 *мл* воды, охлаждением выделяют XXII, выход 67%. 5 *г* XXI в 25 *мл* CH_3COOH обрабатывают постепенно 15 *мл* конц. HCl, окисляют по предыдущему, получают 66% 5-хлортолухинона, т. пл. 105—106,5°. 1 *г* 2,3-диметил-1,4-бензохинона в 5 *мл* CH_3COOH нагревают с 1,2 *г* Br_2 в 5 *мл* CH_3COOH до обесцвечивания, выливанием в воду выделяют XIIa, выход 80%, т. пл. 104—105° (возгонка в вакууме, из гексана). 1,7 *г* XIIa встряхивают $\sim$ 12 час. с 1 *г* CH_3COONa в 10 *мл* CH_3COOH, выливают в воду, получают 5-бром-2,3-диметил-1,4-бензохинон, выход 44%, т. пл. 42—43° (из сп.). XVI в описанных ранее условиях (Fieser, Turner, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2335) образует 2-карбоксиметилтио-3-метил-1,4-нафтохинон, выход 49%, т. пл. 159—161° (из бзл.). К 1,24 *г* XVII в 10 *мл* спирта прибавляют 0,62 *мл* $HSCH_2COOH$, нейтрализованную NaOH, кипятят 1,5 часа, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток встряхивают с эфиром и водн. $Na_2S_2O_4$, эфирный слой извлекают р-ром Na_2CO_3, щел. р-р доводят до pH 3—4 (CH_3COOH + конц. HCl), эфиром извлекают 2,3-дикарбоксиметилтио-5,6-диметил-1,4-бензогидрохинон, выход 59%. Приведены УФ-спектры тетра-Na-солей I и II, X—XII, XII а, б, XVI (немеченый), XVIII, XX, а также R_f тетра-Na-солей I и IV, VIII. В. Загоревский

15338. Стереохимические отношения при замещении в ароматическом ряду. Часть I. Пери-производные нафталина. Белл, Гибсон, Вильсон (Stereochemical aspects of aromatic substitution. Part I. Peri-derivatives of naphthalene. Bell F., Gibson J. A., Wilson R. D.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2335—2340 (англ.)

В подтверждение работ Иоффе и Федоровой (Ж. общ. химии, 1936, 6, 1079) при бромировании (но не при хлорировании) 2,7-диоксинафталина (I) и 2,7-диметоксинафталина (II) наблюдаются слабые пространственные затруднения, препятствующие замещению в положения 1 и 8. Как при хлорировании 3,6-дибром-2,7-диоксинафталина (III), так и при бромировании 1,8-дихлор-2,7-диоксинафталина (IV) получен 1,8-дихлор-3,6-дибром-2,7-диоксинафталин (V). При действии Cl_2 на 2,7-ди-(*n*-толуолсульфамидо)-нафталин (VI) также происходит замещение в положениях 1 и 8. 3-Бром-2,7-диметоксинафталин, т. пл. 78° (из CH_3OH), получен метилированием 3-бром-2,7-диоксинафталина или пропусканием паров 1 моля Br_2 в токе CO_2 через р-р I в $CHCl_3$. Аналогично, при метилировании III или при действии 2 молей Br_2 на II получен 3,6-дибром-2,7-диметоксинафталин (VII), т. пл. 131° (из CH_3OH), а при метилировании 1, 3, 6-трибром-2,7-диоксинафталина (VIII) — 1, 3, 6-трибром-2,7-диметоксинафталин, т. пл. 173° (из CH_3OH). Из VII и Br_2 в CH_3COOH образуется 1, 3, 6, 8-тетрабром-2,7-диметоксинафталин, т. пл. 196° (из CH_3COOH). При действии Br_2 в CH_3COOH на 2,7-диокси-1-нафтальдегид получены дибромпроизводное, т. пл. 175° (разл.; из CH_3COOH), и трибромпроизводное, т. пл. 178° (из CH_3COOH). К 2,3 *г* I прибавлено 5,7 *г* SO_2Cl_2 (2 часа, $\sim$20° и 0,5 часа, 109°); выделено 0,2 *г* IV, т. пл. 188° (из CH_3COOH). При действии Cl_2 на I в CH_3COOH образуется IV и 1,1,8-трихлор-1,2-дигидро-2-оксо-7-оксинафталин, т. пл. 182—183° (разл.; из CH_3COOH), который прибавлением Zn-пыли в CH_3COOH восстановлен в IV. Из 2,7 *г* III в 55 *мл* $CHCl_3$ и 3,4 *г* SO_2Cl_2 в 7 *мл* $CHCl_3$ получено 0,06 *г* V, т. пл. 204—205° (из бзл.); диметиловый эфир (IX), т. пл. 150°. V так же получен из IV и Br_2 в CH_3COOH. При пропускании 1,01 *г* Cl_2 в р-р 2,17 *г* III в 20 *мл* CH_3COOH образовалось 0,04 *г* V и 0,9 *г* 1,1,8-трихлор-1,2-дигидро-3,6-дибром-2-оксо-7-оксинафталина, т. пл. 166° (из CH_3COOH). В тех же условиях из VIII получен 1, 3, 6-трибром-8-хлор-2,7-

диоксинафталин, т. пл. 200° (из CH_3COOH). К р-ру 0,13 *г* **IX** в 20 *мл* CH_3COOH прибавлен р-р 0,47 *г* CrO_3 в 1,5 *мл* воды, через 5 мин. смесь вылита в воду; выделено 0,06 *г* неочищ. 3,6-дибром-8-хлор-2,7-диметоксинафтохинона-1,4, т. пл. 157° (из сп.). Аналогично из 1-бром-2-метоксинафталина образуется 5-бром-6-метоксинафтохинон-1,4, т. пл. 200° (из бзл.), из 1,4-дихлор-2-метоксинафталина — 5,8-дихлор-6-метоксинафтохинон-1,4, т. пл. 217° (из сп.), а из 1,6-дибром-2-метоксинафталина — 2,5-дибром-6-метоксинафтохинон-1,4, т. пл. 203—205° (из CH_3COOH) и 6-бром-2-метоксинафтохинон-1,4, т. пл. 222—224° (из CH_3COOH). Смесь 5 *г* **I**, 40 *мл* насыщ. водн. р-ра $(NH_4)_2SO_3$ и 15 *мл* р-ра NH_3 (*d* 0,88) нагревали 6 час. при 170—175°; выделено 3,5 *г* 2,7-диаминонафталина (**X**), т. пл. 166—167°; **VI**, т. пл. 198° (из сп.). При кипячении **VI** в пиридине с JCl 20 мин. образуется *x*-йод-2,7-ди (*п*-толуолсульфамидо)-нафталин, т. пл. 186° (из CH_3COOH). Кипячением **VI** в $CHCl_3$ с Br_2 2 часа получен 1-бром-2,7-ди-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталин (**XI**), т. пл. 213° (из CH_3COOH). В кипящий р-р 2 *г* **VI** в 30 *мл* $CHCl_3$ пропущен избыток Cl_2; выделено 1,7 *г* 1, 1, 8, 8-тетрахлор-1, 2, 7,8-тетрагидро-2,7-ди-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталина (**XII**), т. пл. 193° (из CH_3COOH), который при кипячении с Zn-пылью в CH_3COOH превращается в 1,8-дихлор-2,7-ди-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталин (**XIII**), т. пл. 219° (из CH_3COOH). При растворении **XIII** в H_2SO_4 образуется 1,8-дихлор-2,7-диаминонафталин, т. пл. 159° (из сп.). При хлорировании кипящего р-ра **XI** в $CHCl_3$ образуются **XII** и 1-бром-1, 8, 8-трихлор-1, 2, 7, 8-тетрагидро-2,7-ди-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталин, т. пл. 177° (из сп.), который при обработке Zn-пылью в кипящей CH_3COOH превращается в **XIII**. Из 0,81 *г* **X** и 0,28 *мл* Br_2 в CH_3COOH получен *x*-бром-2,7-диаминонафталин, т. пл. 135° (из сп.). Через р-р 1,8-ди-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталина в $CHCl_3$ пропущен избыток Cl_2; выделен 2, 4, 7 (?)-трихлор-1,8-ди-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталин, т. пл. 233° (из CH_3COOH). Аналогично, из 2,3-ди-(*п*-толуолсульфамидо)-нафталина (т. пл. 193°) получено дихлорпроизводное, т. пл. 264° (из бзл.). А. Берлин

15339. Исследование конденсированных циклических систем. II. А. Расщепление γ-(6-метокси-2-карбокси-1, 2, 3, 4-тетрагидро-1-нафтил)-масляной кислоты на D- и L-изомеры. Б. Получение метиловых эфиров D- и L-1-окси-2-метил-2-карбометокси-7-метокси-1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12-октагидрофенантренил уксусной кислоты. Чжан Цзинь (Studies on fused ring systems. II. A. Resolution of-γ-(6-methoxy-2-carboxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-naphthyl)-butyric acid. B. Preparation of methyl *d*- and *l*-1-hydroxy-2-methyl-2-carbomethoxy-7-methoxy-1, 2, 3, 4, 9, 10, 11,12-octahydrophenanthrene-1-acetate. Chang Chin), 中國科學, Чжунго кэсюэ, Sci. Sinica, 1956, **5**, № 1, 49—60 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 25667.

15340. Сульфирование 2-хлорнафталина. I. Сульфирование при низкой температуре. II. Сульфирование при высокой температуре. Ворожцов Н. Н., мл., Карандашева Н. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 1997—2002; № 8, 2255—2257

I. При действии безводн. H_2SO_4 на 2-хлорнафталин (3 часа, 20°) выделено ~ 70% 2-хлорнафталин-8-сульфокислоты (**I**) и ~ 30% 2-хлорнафталин-5-сульфокислоты (**II**). При нагревании сульфомассы (5 час., 70—75°) получено ~ 23% **II**, ~ 10% **I**, ~ 30% 2-хлорнафталин-6-сульфокислоты (**III**) и ~ 37% 2-хлорнафталин-6,8-дисульфокислоты (**IV**). Добавление к исходной сульфомассе олеума (начальная конц-ия 6,4% SO_3, 3 часа, ~ 20°) ведет к 16% **II** и ~ 84% **IV**. Увеличение продолжительности опыта (1460 час., 20—25°) привело к образованию только ~ 84% **I**. К-соль **II** при действии H_2SO_4 (24 часа, 20° или 3 часа, 50°) не изменяется, с олеумом же (8,3% SO_3, 22 часа, ~ 20°) образовалось ~ 40% 2-хлорнафталин-5,7-дисульфокислоты (**V**). Из 2-хлорнафталин-1-сульфокислоты (**VI**) и H_2SO_4 (20 час., 20°) получено немного **I** и ~40% 2-хлорнафталин-1,5-дисульфокислоты (**VII**). По-видимому, **VI** не является промежуточным продуктом р-ции. Полученные в-ва разделены дробной кристаллизацией К-солей, хлорангидридов (из CH_3COOH), амидов или анилидов. Получены следующие производные сульфокислот (перечислены исходная к-та, т. пл. бензилтиурониевой соли, анилиновой соли, хлорангидрида, амида и анилида в °С) (в скобках р-ритель): **I**, 146,5 (водн. CH_3OH), 248—249 (вода), 132 (лед. CH_3COOH), 237 (водн. сп.), 157 (водн. сп.); **II**, —, —, 70 (лед. CH_3COOH), 212,5 (разл., водн. сп.); 172,5 (водн. сп.); **III**, 194,2 (CH_3OH), —, 110 (лед. CH_3COOH), 185,6 (водн. сп.), 121,5 (водн. сп.); **IV**, —, —, 173 (лед. CH_3COOH), 269 (разл., водн. сп.), 193 (водн. сп.); **V**, —, —, 157 (лед. CH_3COOH), > 300 (сп.), 207,5 (водн. сп.); **VI**, 188,2 (CH_3OH), > 250 (разл., вода), 76 (лед. CH_3COOH), 153,8 (водн. сп.), 137,2 (сп.); **VII**, —, —, 160 (лед. CH_3COOH), —, 239 (сп.); 2-хлорнафталин-7-сульфокислота, —, —, 86 (разб. CH_3COOH), 178 (водн. сп.), 147,4 (водн. сп.).

II. При нагревании 2-хлорнафталина с безводн. H_2SO_4 при 160—165° выделены **I**, **III**, **IV** и при некоторых условиях р-ции, 2-хлорнафталин-7-сульфокислота (**VIII**). Продукты р-ции разделены дробной кристаллизацией К-солей, хлорангидридов, амидов и анилидов. Получены следующие результаты (перечислены кол-во 2-хлорнафталина и H_2SO_4 в молях, продолжительность р-ции в часах, выходы **I**, **III**, **IV** и **VIII** в %): 1, 1,5, 3, ~3, ~ 80, ~ 10, 0; 1, 3, 3, 0, ~ 60, ~ 40, 0; 1, 2,19, 0, ~48 (**III** + **VIII**), 0, ~ 44. Из К-соли **III** и H_2SO_4 (15 час., 155—160°) получено ~ 58% **III** + **VIII** и ~ 19% **IV**. А. Берлин

15341. Изучение реакции сульфирования. XXXIX. Гидролиз и изомеризация трисульфокислот нафталина. Караваев Б. И., Спрысков А. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 2002—2005

При нагревании нафталин-1, 3, 7-трисульфокислоты (**I**), нафталин-1, 3, 6-трисульфокислоты (**II**) и нафталин-1, 3, 5-трисульфокислоты (**III**) в 75—78%-ной H_2SO_4 (35 час., 161°) образуются соответствующие дисульфокислоты: в случае **I** — на 14,2%, **II** — на 37,4%, **III** — на 84,1%. В результате нагревания при 161° с 96%-ной и 100%-ной H_2SO_4 450 час. **I**, **II** или **III** образуется смесь, содержащая ~ 63% **II**. Показано, что в произ-ве при сульфировании нафталина до нафталинтрисульфокислоты в реакционной смеси находится ~ 72% **II**. Сообщение XXXVIII см. РЖХим, 1956, 68315. А. Берлин

15342. Реакции с диазоалканами. VI. Действие 9-диазофлуорена на 2-арилидениндан-1, 3-дионы. Мустафа, Абдель Хамид Эльсаед Вархаш (Reactions with diazoalkanes. VI. Action of 9-diazofluorene on 2-arylideneindane-1,3-diones. Mustafa Ahmed, Abdel Hamid Elsayed Harhash), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1649—1651 (англ.)

При взаимодействии 9-диазофлуорена (**I**) с интенсивно окрашенными 2-арилидениндан-1,3-дионами получены бесцветные соединения, которым приписано циклопропановое строение (**II**). К 0,7 *г* бензилидениндан-1,3-диона прибавляют 1,5 *г* **I** в 30 *мл* сухого C_6H_6, оставляют на ~ 12 час. при ~ 20°, упаривают р-р до $^1/_3$ объема и прибавляют 30 *мл* петр. эфира с т. кип. 40—60°; получают **II** ($R = C_6H_5$) (**IIа**), выход 88%, т. пл. 216° (из бзл.). Аналогично получены другие **II**

(указаны R, выход в %, т. пл. в °С): о-$O_2NC_6H_4$, 81, 186; пиперонил, 65, 224; тиенил-2, 63, 191. В тех же условиях, но с кипячением реакционной массы в течение 3 час. и без отгонки р-рителя, получают следующие II (указаны R, выход в %, т. пл. в °С): *м*-$O_2NC_6H_4$ (IIб), 82, 214; *n*-$O_2NC_6H_4$ (IIв), 89, 196; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 87, 199. При нагревании IIа до 220° (т-ра бани) в течение 2 час. получен изомер IIа, природа которого не установлена. Предложенная авторами структура II подтверждена спектрографич. данными и р-циями II с $NH_2OH \cdot HCl$ (образование диоксима 1,3-индандиона), с CrO_3 (образование фталевой к-ты) и с $C_6H_5NHNH_2$ (III) (образование фенилгидразонов). К суспензии 0,5 *г* IIа в 30 *мл* спирта прибавляют 1 *мл* III и несколько капель CH_3COOH и кипятят 2 часа, получают фенилгидразон IIа, т. пл. 222° (разл.; из лед. CH_3COOH). Аналогично получены фенилгидразоны IIб, т. пл. 229—230° (разл.), и IIв, т. пл. 238° (разл.). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 71740.

А. Травин

15343. Превращение ацетиленовых γ-гликолей. VI. Изомеризация несимм. метил-*ди-n*-толилбутиндиола (1,1-ди-*n*-толилпентин-2-диола-1,4). Венус-Данилова Э. Д., Принцева З. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2170—2174

1,1-ди-*n*-толилпентин-2-диол-1,4, т. пл. 103—104° (из бзн.), синтезированный с выходом 44% из ди-*n*-толилацетиленилкарбинола, т. пл. 86—87°, и ацетальдегида через магнийорганич. соединение, при действии 12 час. 4%-ного спирт. р-ра H_2SO_4 при 20° изомеризуется в 5,5-ди-*n*-толилпентен-4-ол-2-он-3 (I), выход 80%, т. кип. 204°/1,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 78—79° (из сп.), а при нагревании 8 час. при 50—55° с 10%-ным спирт. р-ром H_2SO_4 превращается в 2-метил-5,5-ди-*n*-толилтетрагидрофуранон-3 (II), выход 60%, т. кип. 185°/15 *мм*; ДНФ, т. пл. 110° (из сп.), образующийся в аналогичных условиях также и из I. Строение I доказано его озонолизом в ди-*n*-толилкетон, ацетальдегид, *n*-толуиловую и щавелевую к-ты; строение II — окислением SeO_2 в 2-метил-5,5-ди-*n*-толилтетрагидрофурандион-3,4 (III), причем образуется также метил ди-*n*-толилгликолевая к-та (IV), а также превращением при действии CH_3MgJ в 2,3-диметил-5,5-ди-*n*-толилтетрагидрофуранол-3, выход 63%, т. кип. 112—114°/2 *мм*. К 50 *мл* влажного кипящего диоксана и 1 *г* SeO_2 приливают по каплям р-р 1,4 *г* II в 5 *мл* диоксана, кипятят 6 час., отгоняют р-ритель, остаток нейтрализуют р-ром Na_2CO_3 и извлекают эфиром III, выход 0,4 *г*, т. кип. 122—128°/2 *мм*; хиноксалиновое производное, т. пл. 197° (из сп.); водн. р-р после извлечения III упаривают, подкисляют и извлекают эфиром IV. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 19205.

Д. Витковский

15344. Синтезы 6-фурилфульвена и двух его виниленовых гомологов. Шмидт (Synthesen des 6-Furyl-fulvens und zwei seiner Vinylen-Homologen. Schmidt Carl Heinz), Angew. Chem., 1956, 68, № 15, 491—492 (нем.)

Конденсацией циклопентадиена (I) и фурфурола в CH_3OH в присутствии $NH(C_2H_5)_2$ получен с хорошим выходом 6-фурилфульвен (II), т. кип. 91°/2 *мм*, т. пл. 39—40°. В аналогичных условиях из I и фурилакролеина или фурилпентадиеналя образуются 2-циклопентадиенилиден-3-(фурил-2)-пропен или 1-циклопентадиенилиден-5-(фурил-2)-пентадиен-1, 3, разлагающиеся при перегонке, не образующие аддуктов с ангидридом малеиновой к-ты (III) и гидрирующиеся соответственно в 3-*н*-пропил-и 5-*н*-амил-1-циклопентил-(фураны-2). II устойчив при низких т-рах, склонен к полимеризации, гидрируется $LiAlH_4$ в 2-(циклопентадиен-2,4-ил-1-)-метилфуран (IV), амальгамой Al — в 2-(циклопентадиен-1,4-ил-1)-метилфуран (V), над коллоидальным Pd — в 2-(циклопентилиден)-метилфуран (VI), над Pd/SiO_2 — в 2-(циклопентил)-метилфуран (VII) и над Pt (из PtO_2) — в 2-(циклопентил)-метилтетрагидрофуран. При смешивании эквимолярных кол-в II и III образуется смесь *цис*-и *транс*-форм аддукта, гидрирующегося в ди-и тетрагидропроизводные с образованием гидротриазола. VI и VII также образуют кристаллич. аддукты с III; продукты р-ции III с IV или V не кристаллизуются.

Д. Витковский

15345. Усниновая кислота. Часть XII. Кетон Паммерера. Аркли, Дин, Робертсон, Сидисунтхорн (Usnic acid. Part XII. Pummerer's ketone. Arkley Vincent, Dean F. M., Robertson Alexander, Sidisunthorn Padet), J. Chem. Soc., 1956, July, 2322—2328 (англ.)

Установлено, что кетон Паммерера, образующийся при окислении *n*-крезола $K_3Fe(CN)_6$, имеет строение 1, 2, 10, 11-тетрагидро-6, 11-диметил-2-кетодибензофурана (I), а не 3, 4, 10, 11-тетрагидро-6,10-диметил-3-кетодибензофурана, как предполагалось ранее (см. Pummerer, Puttfarcken, Schopflocher, Chem. Ber., 1922, 55, 3116; 1925, 58, 1808). Доказательство основано на том, что: 1) I восстанавливается (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 1, 2, 10, 11-тетрагидро-2-окси-6, 11-диметилдибензофуран (II), из которого при окислении (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ регенерируется I; 2) при гидрировании I над скелетным Ni получается 1, 2, 3, 4, 10, 11-гексагидро-2-окси-6, 11-диметилбензофуран (III), окисляющийся CrO_3 в CH_3COOH в 2, 3, 4, 11-тетрагидро-2-кето-6,11-диметилбензофуран (IV), а (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ в 1, 2, 3, 4, 10, 11-гексагидро-2-кето-6,11-диметилдибензофуран (V), а не в 1, 2, 3, 4, 10, 11-гексагидро-3-кето-6,10-диметилдибензофуран (VI), как следовало бы по Паммереру; 3) при действии C_2H_5ONa I превращается в соль, из которой при р-ции с $(CH_3CO)_2O$, C_6H_5COCl или CH_3J получены соответственно 4-(2-ацетокси-5-метилфенил)-(VII), 4-(2-бензоилокси-5-метилфенил)-(VIII) и 4-(2-метокси - 5 - метилфенил) - (IX) - 4 - метилциклогексадиеноны-2,5, образующиеся также при взаимодействии I с $(CH_3CO)_2O$ или C_6H_5COCl в присутствии пиридина, или с $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде; 4) 2,5'-диокси-5,2'-диметилдифенил не окисляется $K_3Fe(CN)_6$ в I. VI синтезирован циклизацией β-бром-2-окси-5-метилпропиофенона (X) спирт. р-ром CH_3COONa в присутствии пиридина в 2,5-диметилкумаранон-3 (XI), образующий с метилвинилкетоном (XII) 2,5-диметил-2-(3-кето-*н*-бутил)-кумаранон-3 (XIII), циклизованный кипящим водно-спирт. р-ром KOH в 1, 2, 3, 10-тетрагидро-3-кето-6,10-диметилбензофуран (XIV), строение которого подтверждено данными УФ-и ИК-спектров; XIV гидрирован над скелетным Ni в 1, 2, 3, 4, 10, 11-гексагидро-3-окси-6, 10-диметилдибензофуран (XV), из которого при окислении CrO_3 в CH_3COOH регенерируется XIV, а при окислении (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ получен VI. Термодинамич. расчеты (см. Hückel, Linstead, Ann. Reports, 1935, 32, 306) заставляют предполагать для V и VI более устойчивую *цис*-конфигурацию; это подтверждается неудачей попыток изомеризации V или VI при нагревании над Pd/C при 350°, или получения *транс*-изомера XV при изменении условий гидрирования XIV. VII окислен $KMnO_4$ в ацетоне в 2-окси-5-метилацетофенон; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 263—265° (из бзл.), и 5-метилсалициловую к-ту, т. пл. 149—150° (из воды), а IX при окислении в ацетоне при 15° $Zn(MnO_4)_2$ дает 3-ацетил-4-метоксибензойную к-ту, т. пл. 225—226° (из сп.). При действии H_2SO_4 в $(CH_3CO)_2O$ IX перегруппировывается в 5-ацетокси-2'-метокси-2,5'-диметилдифенил (XVI),

гидролизованный горячим водно-метанольным р-ром KOH в 5-окси-2′-метокси-2,5′-диметилдифенил, т. пл. 72° (из бзл.-петр. эф.), метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в 2,5′-диметокси-2,5′-диметилдифенил, т. пл. 66°. 2 *г* **I**, 2 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 10 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят 3 часа, отгоняя ацетон, отгоняют р-ритель, приливают 40 *мл* 2 н. HCl, перегоняют и получают **II**, т. пл. 80°; фенилуретан (ФУ), т. пл. 126—127° (из сп.). 0,6 *г* **II**, 2 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3$ Al, 25 *мл* ацетона и 8 *мл* C_6H_6 кипятят 26 час. и получают **I**, т. кип. 120—130°/1 *мм*, т. пл. 124° (из петр. эф.); ДНФ, т. пл. 222° (из этилацетата) (**XVII**). 5 *г* **I** гидрируют над 5 *г* скелетного Ni, перегоняют и получают **III**, выход 0,5 *г*, т. кип. 140°/0,5 *мм*, т. пл. 70° (из петр. эф.); ФУ, т. пл. 134° (из петр. эф.). 0,4 *г* **III** в 5 *мл* CH_3COOH окисляют 0,5 *г* CrO_3 в 2,5 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* воды, через 1 час разбавляют водой, извлекают эфиром и выделяют ДНФ **IV**, т. пл. 180—181° (из сп.-**XVII**). 2,3 *г* **III**, 5 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$, 30 *мл* ацетона и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 48 час. и извлекают эфиром **V**, выход 1,5 *г*, т. кип. 146—154°/0,5 *мм*, т. пл. 82°; ДНФ, т. пл. 208° (из сп.-**XVII**); семикарбазон (С), т. пл. 231° (из сп.-**XVII**). 10 *г* **X**, 20 *г* $CH_3COONa \cdot H_2O$, 0,1 *л* спирта и 1 *мл* пиридина кипятят 30 мин., выливают на лед, продукт перегоняют и получают **XI**, выход 6 *г*, т. кип. 135°/12 *мм*, т. пл. 63°. К р-ру **XI** в 40 *мл* CH_3OH и 105 *мл* эфира, содержащему 0,05 *г* C_2H_5ONa, приливают в течение 30 мин. в атмосфере N_2 р-р **XII** в 14 *мл* CH_3OH и 30 *мл* эфира, через 4 часа подкисляют при ~ 25° и извлекают эфиром **XIII**, т. кип. 210°/15 *мм*; С, т. пл. 213° (из бзл.). Смесь 1 *г* **XIII**, 0,1 *л* воды, 20 *мл* спирта и 2,5 *г* KOH кипятят 2 часа в атмосфере N_2, нейтрализуют и извлекают эфиром **XIV**, выход 0,8 *г*, т. пл. 80—81° (из петр. эф.); ДНФ, т. пл. 270° (из бзл.). 0,5 *г* **XIV** гидрируют над 1 *г* скелетного Ni и получают **XV**; ФУ, т. пл. 130—131° (из петр. эф.). 2 *г* **XV**, 5 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$, 50 *мл* C_6H_6 и 25 *мл* ацетона кипятят 24 часа и получают **VI**, выход 1,3 *г*, т. кип. 190°/2 *мм*; ДНФ, т. пл. 181° (из сп.-**XVII**); С, т. пл. 250° (из сп.). К C_2H_5ONa (из 24 *г* Na и 0,6 *мл* сп.) в 40 *мл* эфира приливают 2 *г* **I** в 20 *мл* эфира, через 30 мин. отделяют соль, которую кипятят 1 час с 0,15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 30 *мл* эфира, продукт растворяют в C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **VII**, выход 0,05 *г*, т. пл. 90° (из петр. эф.); ДНФ, т. пл. 209—210° (из **XVII**). Аналогично получают **VIII**, т. пл. 156—157° (из петр. эф.); ДНФ, т. пл. 281—282° (из хлф.), и **IX**, т. кип. 125°/1 *мм*, т. пл. 70—71° (из петр. эф.); ДНФ, т. пл. 202—203° (из **XVII**). 0,3 *г* **VII**, 4 *мл* CH_3OH, 1 *мл* воды и 0,1 *г* KOH нагревают 10 мин. при 80° и получают **I**. К р-ру 1 *г* **IX** в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 0,1 *мл* H_2SO_4 в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 5 час., выливают на лед и получают **XVI**, выход 0,6 *г*, т. пл. 61° (из разб. CH_3OH). Часть XI см. РЖХим, 1956, 9970.

Д. Витковский

15346. Аминодибензофураны и их производные. Джонсон, Уиллис, Мартин, Керкпатрик, Суисс, Гилман (Some aminodibenzofurans and derivatives. Johnson Robert G., Willis H. B., Martin George A. Jr, Kirkpatrick W. H., Swiss Jack, Gilman Henry), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 457, 460 (англ.)

В целях изучения зависимости между хим. строением и физиологич. действием в ряду дибензофурана (**I**) синтезированы: 2-(**II**) и 4-(**III**)-β-аминоэтил-**I**, 2-(**IV**) и 3-(**V**)-фтор-1,4-дибензофурил-N-пиперидинометан (**VI**), 3-(**VII**) и 4-(**VIII**)-γ, γ-дикарбэтоксипропиламино)-**I**, 3-(**IX**) и 4-(**X**) -N-ацетилсульфаниламидо-**I**, 3-диметиламино-**I** (**XI**) и 3-диэтиламино-**I** (**XII**). Р-р 0,05 моля 3-амино-**I** (**XIII**) и 0,04 моля N-ацетилсульфанилхлорида в 50 *мл* спирта кипятят 5 час., разбавляют ледяной водой, подщелачивают KOH, обрабатывают эфиром и подкисляют водн. слой; получают **IX**, выход 39%, т. пл. 223—224° (из разб. сп.). При обработке **IX** конц. HCl в спирте получен 3-сульфаниламидо-**I**, выход 65%, т. пл. 245°. Аналогично синтезированы **X**, выход 26,5%, т. пл. 218° и 4-сульфаниламидо-**I**, выход 73%, т. пл. 195°. Смесь 0,108 моля 2-β-бромэтил-**I** и 0,135 моля фталимида К нагревают 6 час. при 185—200°, экстрагируют CH_3COOH и отделяют N-замещ. фталимид (**XIV**); смесь **XIV** и $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ кипятят до образования желатинообразного осадка, подкисляют HCl (к-той), нагревают до кипения, фильтруют, нерастворившийся остаток снова извлекают разб. HCl, из объединенного фильтрата отгоняют спирт в вакууме, подщелачивают и извлекают эфиром; получают **II**, выход 46%, т. кип. 167—170°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 278°. Аналогично получен **III**, выход 61%, т. кип. 165—166°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 263° (из воды). **II** синтезирован также через 2-хлорметил-**I** (**XV**): действием CH_2O и HCl (газа) в присутствии $ZnCl_2$ на **I** получен **XV**, выход 41%, т. кип. 159—161°/3 *мм*, т. пл. 78,5—79,5° (из CH_3OH), последний превращен в 2-цианметил-**I**, из которого каталитич. гидрированием получен **II**. К р-ру 0,05 моля NaOH в 20 *мл* воды прибавляют 0,005 моля **II** и 0,01 моля C_6H_5COCl, взбалтывают 15 мин. и нагревают короткое время при ≈ 100°; получают N-бензоил-**II**, выход 89 %, т. пл. 183,5—183,9° (из лед. CH_3COOH). К эфир. р-ру C_4H_9Li (из 11 *г* C_4H_9Br и 1,4 *г* Li) каплями и при размешивании прибавляют 5,85 *г* NH $(C_2H_5)_2$ в 25 *мл* безводн. эфира, размешивают 15 мин., медленно прибавляют р-р 10,2 *г* 4-бром-**I** (**XVI**) в 50 *мл* безводн. эфира, размешивают 1 час, оставляют на ≈ 12 час., обрабатывают 10 *мл* воды, несколько раз извлекают эфирный слой 5%-ной HCl, объединенную вытяжку кипятят с углем, подщелачивают NH_4OH, нагревают для удаления NH_3 и $NH(C_2H_5)_2$, отделяют неочищ. **XII**, оставляют на ≈ 12 час. в рефрижераторе, фильтруют, промывают водой, высушивают, растворяют в безводн. эфире и пропускают сухой HCl (газ); получают хлоргидрат **XII**, выход 45% (с учетом невошедшего в р-цию **XVI**), т. пл. 227—228°; из соли выделяют **XII**, т. пл. 68—69°. Аналогично получен **XI**, выход 23,5%, т. пл. 98—99°. Смесь 0,128 моля **XIII**, 26,9 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды размешивают 1 час при 75°, охлаждают до —5°, диазотируют р-ром 0,128 моля $NaNO_2$ в 13 *мл* воды, размешивают 30 мин. при 0°, постепенно прибавляют р-р HBF_4, приготовленный растворением 0,14 моля H_3BO_3 в 21,4 *г* холодной 48%-ной HF (к-ты), размешивают 1 час при 0°, фильтруют, осадок промывают 250 *мл* холодной воды, 50 *мл* CH_3OH и 50 *мл* эфира, высушивают над H_2SO_4 и разлагают нагреванием при 155—157°; получают **V**, выход 80%, т. пл. 88,5° (из сп.). Аналогично получен **IV**, выход 38,5%, т. пл. 88,5—88,8° (из сп.). К р-ру C_4H_9Li (из 0,952 *г-атом* Li, 0,476 моля C_4H_9Br и 400 *мл* безводн. эфира) прибавляют 0,119 моля **I** в эфире, размешивают 18 час., смесь прибавляют к эфир. р-ру 0,119 моля *н*-бутоксиметилпиперидина, размешивают 10 час., прибавляют 50 *мл* воды, фильтруют, осадок извлекают эфиром, вытяжку объединяют с эфирным слоем фильтрата, обрабатывают разб. HCl, подщелачивают водн. р-р NH_4OH и извлекают эфиром; получают **VI**, выход 24,8%, т. кип. 175—180°/0,5 *мм*; пикрат, т. пл. 177—178° (из сп.). Смесь 0,04 моля **XIII** и 0,02 моля диэтилового эфира β-бромэтилмалоновой к-ты нагревают 1 час при ≈ 100° и извлекают эфиром; получают **VII**, выход 51%, т. пл. 99—100° (из петр. эф., т. кип. 60—68°). Аналогично получают **VIII**, выход 76,6%, т. пл. 75—76° (из петр. эф., т. кип. 60—68°).

А. Травин

15347. Синтезы фурановых соединений. Часть VII. 1,2-бензодифениленоксид. Чаттерджи (Experiments on the syntheses of furano compounds. Part

VII. 1 : 2-benzodiphenylene oxide. Chatterjea J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 5, 339—345 (англ.)

Для устранения встречающихся в литературе противоречий о 1,2-бензодифениленоксиде [бензо-(в)-нафто-(1,2-d)-фуран; γ-бразан] (**I**) (см. Johnson, Robertson, J. Chem. Soc., 1950, 2581; Graebe, Arx, Liebigs Ann. Chem., 1881, **209**, 145; Sabatier, Mailhe, C. r. Acad. sci., 1912, **155**, 202) осуществлен его синтез тремя способами; показано, что Сабатье и Гребе, по-видимому, имели дело с другими в-вами. 2-оксибензофенон (**II**) конденсирован с $BrCH_2COOC_2H_5$ (**III**) в этиловый эфир (**IV**) 2-бензоилфеноксиуксусной к-ты (**V**), циклизованный в присутствии C_2H_5ONa в этиловый эфир (**VI**) 3-фенилкумаронкарбоновой-2 к-ты (**VII**), превращенной по Арндту—Эйстерту в 3-фенилкумаронил-2-уксусную к-ту (**VIII**), выделенную через ее амид и полученную также окислением H_2O_2 3-фенилкумаронил-2-пировиноградной к-ты (**IX**). Действием P_2O_5 **VIII** превращена в 5-окси-γ-бразан (**X**), восстановленный HJ в **I**. С лучшим результатом **I** синтезирован из 2-формил-3-фенилкумарона (**XI**), полученного из метилового эфира **VII** (**XII**), через гидразид (**XIII**) и бензолсульфонилгидразид (**XIV**), разложенный Na_2CO_3 в этиленгликоле в **XI**; нагреванием **XI** с гиппуровой к-той (**XV**), $(CH_3CO)_2$ и CH_3COONa синтезирован азлактон (**XVI**), гидролизованный в **IX**, кипячением которой с HBr получена γ-бразанкарбоновая-5 к-та (**XVII**), декарбоксилированная перегонкой с CaO в **I**. **I** синтезирован также восстановлением 1-кето-1, 2, 3, 4-тетрагидро-γ-бразана (**XVIII**) $LiAlH_4$ в 1-окси-1, 2, 3, 4-тетрагидро-γ-бразан (**XIX**), дегидрированный и восстановленный нагреванием с Pd/C в **I** или непосредственным превращением **XVIII** в **I** по Кижнеру. При попытке окисления **X** в CH_3COOH р-ром хромовой к-ты выделено неидентифицированное в-во; хиноксалиновое производное, т. пл. 245° (из CH_3COOH). 5 *г* **II**, 5 *г* **III**, 12 *г* K_2CO_3 и 40 *мл* ацетона кипятят 8 час., полученный **IV** растворяют в 15 *мл* спирта, приливают к р-ру C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 35 *мл* спирта), кипятят 1 час и выделяют **VI**, выход 3 *г*, т. пл. 64° (из сп.); из фильтрата получают **VII**, выход 0,3 *г*, т. пл. 234° (из CH_3COOH). К р-ру CH_2N_2 (из 12 *г* нитрозометилмочевины) в 120 *мл* эфира приливают по каплям при 0° р-р хлорангидрида **VII** (из 3 *г* **VII**), на следующий день отгоняют эфир, полученный диазокетон, выход 3 *г*, т. пл. 112—114° (разл.; из бзл.-петр. эф.), растворяют в 70 *мл* диоксана, приливают (30 мин., 70°) к 40 *мл* 10%-ного р-ра $AgNO_3$ в 30 *мл* конц. р-ра NH_4OH, нагревают 3 часа при 100°, оставляют на ночь, выливают в избыток воды, продукт гидролизуют в течение 5 час. 30 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH и получают **VIII**, выход 2,6 *г*, т. пл. 146° (из бзл.-петр. эф.); *n*-толуидид, т. пл. 183° (из CH_3COOH). К 0,3 *г* **IX** в 5 *мл* 5%-ного р-ра NaOH приливают при 5° 0,6 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, оставляют на 2 часа, подкисляют и отделяют **VIII**, выход 0,2 *г*. 1,2 *г* **VIII**, 45 *мл* C_6H_6 и 7,2 *г* P_2O_5 кипятят 4 часа и получают **X**, выход 0,75 *г*, т. пл. 142° (из CH_3COOH). 0,5 *г* **X** и 5 *мл* р-ра HJ кипятят 8 час., продукт извлекают эфиром, перегоняют и выделяют пикрат **I**, выход 0,08 *г*, т. пл. 124° (из сп.); **I**, т. пл. 31—32°. 1 *г* **XII**, т. пл. 97° (из CH_3OH), 2 *мл* 90%-ного $N_2H_4H_2O$ и 3 *мл* спирта кипятят 5,5 часа и получают **XIII**, выход 0,9 *г*, т. пл. 79—80° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 195° (разл.; из сп.). К 1,5 *г* **XIII** в 10 *мл* пиридина приливают по каплям при 0° 0,9 *г* бензолсульфохлорида, оставляют на 6 час. при 0° и выделяют **XIV**, выход 100%, т. пл. 233—234° (разл.; из CH_3OH). К 0,4 *г* **XIV** в 3 *мл* этиленгликоля добавляют при 160° 0,4 *г* Na_2CO_3, через 80 сек. смесь выливают в горячую воду и извлекают эфиром **XI**, выход 0,15 *г*; семикарбазон, т. пл. 246—248° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 264° и 234° (из CH_3COOH). 5 *г* **V**, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 8 *г* CH_3COONa нагревают 0,5 часа при 165° и получают 3-фенилкумарон (**XX**), выход 2,9 *г*, т. пл. 42°. Смесь 2,8 *г* **XX** в 80 *мл* эфира с 1,2 *г* $ZnCl_2$ и 4 *мл* HCN насыщают при 0° HCl-газом, на следующий день продукт отделяют, кипятят 0,5 часа с 50 *мл* воды и извлекают эфиром **XI**, выход 0,2 *г*. 3 *г* **XI**, 2 **XV**, 1 *г* CH_3COONa и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 20 мин. при 100°, приливают 40 *мл* 50%-ного спирта и отделяют **XVI**, выход 3,4 *г*, т. пл. 240—242° (из бзл.). 2,5 *г* **XVI** и 35 *мл* 10-ного р-ра KOH кипятят 4,5 часа, приливают 30 *мл* воды, насыщают при 25° SO_2 и получают **IX**, выход 0,4 *г*, т. пл. 242—244° (из CH_3COOH). 0,3 *г* **IX** в 3 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* 48%-ного р-ра HBr кипятят 3 часа и получают **XVII**, выход 0,22 *г*, т. пл. 290° (из CH_3COOH); метиловый эфир, т. пл. 101° (из CH_3OH). 0,1 *г* **XVIII** в 5 *мл* эфира и 0,05 *г* $LiAlH_4$ оставляют на 1 час и получают **XIX**, т. пл. 105—106°; 0,06 *г* **XIX** и 0,04 *г* Pd/C нагревают 3 часа при 300° и извлекают эфиром **I**. 1 *г* **XIX**, 1 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и р-р C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 10 *мл* спирта) нагревают 8 час. при 180—190°, продукт перегоняют смешивают с 1 *г* Se, нагревают 2 часа при 300° и получают **I**, выход 0,12 *г*. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 8027. Д. Витковский

15348. Исследования в области винилмагнийорганических соединений. VIII. Получение δ- и γ-спиртов этиленового ряда. Фичини (Recherches sur les magnésiens vinyliques. VIII. Préparation des alcools δ et γ éthyléniques. Ficini Jacqueline), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 119—124 (франц.)

При конденсации α-бром-α-алкилтетрагидрофуранов (**I**) и α-бром-α-алкилтетрагидропиранов (**II**) с алкенилмагнийбромидами (**III**) образуются соответственно 2-алкенилтетрагидрофураны (**IV**) и 2-алкенилтетрагидропираны (**V**). Присоединением HBr к двойной связи **IV** и **V** с последующим раскрытием цикла (Na) получают γ-(**VI**) и δ-(**VII**)-ненасыщ. спирты. Расщепление фурановых и пирановых циклов со вторичным α-C-атомом протекает с выходом 80—85%. При наличии третичного α-C-атома выход **VI** и **VII** снижается до 50—60%. Р-ция раскрытия цикла в случае 1-α-(β-хлорпиран)-1-бромпропана (**VIII**) дает наряду с **VII** ($R = C_2H_5$, $R' = H$) также и **VI** ($R = CH_3CH = CH$, $R' = H$). При действии на **VIII** 2, 3 или 4 атомов Na всегда получается смесь обоих продуктов. Исходные **IV** и **V** были получены присоединением теоретич. кол-ва сухого HBr при —18° к дигидрофуранам и дигидропиранам (или HCl в случае дигидрофурана, α-метилдигидрофурана и α-метилдигидропирана при —40°) в эфирном р-ре с последующим прибавлением избытка (30%) р-ра **III** в смеси эфира-тетрагидрофурана. Продукты р-ции обрабатывали водой, разб. HCl (к-той), сушили и перегоняли. Получены следующие **IV** (указаны R, R′, выход в %, т кип. в °C, n_D, *D*, т-ра определения n_D и *d* в °C): $CH = CH_2$, H, 55, 109, 1,4358, 0,8939, 21; $CH = CHCH_3$, H, 67, 139, 1,4476, 0,8889,22; $CH = CHCH_3$, CH_3, 52, 36,5 (13 *мм*), 1,4419, 0,8761,22; и следующие **V**: $CH = CH_2$, H, 68, 130, 1,4455, 0,8869, 20; $CH = CHCH_3$, H, 70, 50,5 (16 *мм*), 1,4532, 0,8944, 20; $CH = C(CH_3)_2$, H, 62, 67 (15 *мм*), 1,4592, 0,8894, 18; $CH = CHCH_3$, CH_3, 65, 52,5 (12 *мм*), 1,4545, 0,8928, 18. Присоединение HBr к **IV** и **V** проводили при — 18°. Смесь разбавляли эфиром и прибавляли по каплям к 0,4 моля Na, взвешенного в эфире. Массу

кипятили 3 часа, разлагали водой, подкисляли водн. слой и **VI** выделяли перегонкой. Получены следующие **VII** (указаны R, R′, выход в %, т. кип в °C / *мм*, n_D, *d*, т-ра определения n_D и *d*): CH_3, H, 85, 78 / 14, 1,4420, 0,8524, 23; C_2H_5, H, 82, 91,5 / 14, 1,4476, 0,8509, 21; $(CH_3)_2CH$ —, H, 60, 103 / 13, 1,4533, 0,8577, 16; C_2H_5, CH_3, 55, 101,5 / 14, 1,4520, 0,8577, 18,5. Получены **VI**: CH_3, H, 88, 61 / 12, 1,4372, 0,8510, 24; C_2H_5, H, 81, 76 / 15, 1,4437, 0,8494, 22; C_2H_5, CH_3, 48. 87 / 15, 1,4487, 0,8557, 18. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 9713.

В. Антонов

15349. **Цианэтилированные кетоны в синтезе непредельных δ-лактонов. Новый метод синтеза α-пиронов. Шушерина Н. П., Лурье М. Ю., Левина Р. Я.**, Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 1, 117—119

При действии Br_2 на Δ-9,10-гексагидрокумарин (**I**) или 5,6-циклопентано-3,4-дигидро-α-пирон (**II**) получаются кристаллич. дибромиды, которые при перегонке в вакууме в токе сухого воздуха отщепляют 2 HBr, превращаясь соответственно в 5,6-циклогексано-(**III**) и 5,6-циклопентано-(**IV**) пироны; **III** и **IV** при сплавлении (20—30 мин., 150—160°) с 2 молями малеинового ангидрида (**V**) или при нагревании с **V** в толуольном или ксилольном р-рах образуют аддукты (**VI**), выход 72%, т. пл. 310—311° (из ацетона-петр. эф.), и (**VII**), выход 84,2%, т. разл.> 320° (из этилацетата); получающиеся, по-видимому, в результате присоединия молекулы **V** к **III** или **IV**, отщепления CO_2 и присоединения второй молекулы **V**. Строение **VI** доказано гидролизом горячим 20%-ным р-ром NaOH в четырехосновную к-ту, т. пл. 306—308°; метиловый эфир, т. пл. 199—200° (из сп.); строение **VII** — гидролизом холодным 10%-ным р-ром NaOH в к-ту, метиловый эфир, т. пл. 203—204° (из сп.). 0,1 моля **I** в 20 *мл* CCl_4 бромируют при охлаждении льдом р-ром 0,1 моля Br_2 в 12 *мл* CCl_4, перегоняют и получают **III**, выход 82,6%, т. кип. 123—124°/4 *мм*, т. пл. 63—64° (из сп.). К охлаждаемому твердой CO_2 р-ру 0,036 моля **II** в 10 *мл* эфира приливают по каплям 0,036 моля Br_2 и получают **IV**, выход 27,3%, т. пл. 87—88° (из водн. сп.).

Д. Витковский

15350. **Нитрование 6-окси-4-метилкумарина и его метилового эфира. Мевада, Шах** (Die Nitrierung des 6-Hydroxy-4-methyl-cumarins und seines Methyläthers. Mewada G. S., Shah N. M.), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2209—2211 (нем.)

При нитровании 6-окси-4-метилкумарина (**I**) 1 молем HNO_3 образуется смесь мононитро-(**II**) и динитро-(**III**) производных **I**; с 2 молями HNO_3 получается только **III**. При дальнейшем нитровании **II** также превращается в **III**. При обработке NH_3 из **II** и **III** регенерируется **I**, что указывает на нитрование бензольного кольца и, следовательно, **III**, по-видимому, имеет строение 5,7-динитро-6-окси-4-метилкумарина. Для **II** по аналогии с соответствующим хлорпроизводным принято строение 5-нитропроизводного **I**. Соотношение **III**/**II** увеличивается в 3 раза при повышении т-ры р-ции от 0 до 100°; в CH_3COOH **I** почти не нитруется. При нитровании 6-метокси-4-метилкумарина (**IV**) образуются аналогичные 5-нитро-(**V**) и 5,7-динитро-(**VI**) производные **IV**. **VI** может быть получен также нитрованием **V** или метилированием **III**. При деметилировании **V** или **VI** получаются **II** и **III**. К 10 *г* **I** в 80 *мл* конц. H_2SO_4 приливают при 0° смесь 4 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 12 *мл* H_2SO_4, оставляют на 1 час при 0—5°, выливают на лед, из полученного продукта извлекают 50%-ным спиртом **II**, выход 3 *г*, т. пл. 210° (разл.; из CH_3COOH); ацетат, т. пл. 121°; бензоат, т. пл. 169°, а из остатка получают **III**, выход 2,5 *г*, т. пл. 220° (разл.; из CH_3COOH); ацетат, т. пл. 188°; бензоат, т. пл. 201°. Аналогично нитруют 5 *г* **IV**, из продукта фракционной кристаллизацией из спирта выделяют **V**, выход 0,4 *г*, т. пл. 180°, остаток нитруют в тех же условиях и получают **VI**, т. пл. 180°.

Д. Витковский

15351. **Новая перегруппировка: термическое превращение некоторых 2-окси-2-бензилкумаранонов-3 в 3-бензалькумараноны-2. Моло, Шадансон** (Sur une nouvelle transposition: passage de certaines hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 aux benzal-3 coumaranones-2 par réaction thermique. Molho Darius, Chadenson Michele, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 10, 780—782 (франц.)

Показано, что 2-окси-2-бензилкумараноны (**I**) при нагревании в течение 1 часа при 200° превращаются с почти колич. выходом в 3-бензалькумараноны-2 (**II**). Этим путем из 2-бензил-, 2-(4-метоксибензил)-, 2-(3,4-диметоксибензил)-(**Ia**) и 2-(3,4,5-триметоксибензил)-2-окси-4,6-диметоксикумаранонов-3 получены (указано в-во, т. пл. в °C (из сп.)): 2-бензаль-(176), 2-(4-метоксибензаль)-(167), 2-(3,4-диметоксибензаль)-(173) и 2-(3, 4, 5-триметоксибензаль)-(160),-4,6-диметоксикумараноны-2. При бензиловой перегруппировке **I** (в щел. среде) **II** получаются с выходами ~ 5%, причем образуется ряд побочных продуктов; так, напр., при перегруппировке **Ia** выделен 2-(3, 4-диметоксибензаль)-4,6-диметоксикумаранон-3.

Д. Витковский

15352. **Продукты конденсации фенолов и кетонов. Часть X. Строение продукта конденсации фенола и окиси мезитила, уникального по способности образования соединений включения. Бейкер, Флойд, Мак-Оми, Поп, Уивинг, Уайлд** (Condensation products of phenols and ketones. Part X. The structure of dianin's compound, a unique inclusion-forming substance. Baker Wilson, Floyd A. J., McOmie J. F. W., Pope G., Weaving A. S., Wild J. H.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2010—2017 (англ.)

Показано, что продукт конденсации фенола (**I**) с окисью мезитила (**II**), описанный (см. Дианин, Ж. русск. физ.-хим. о-ва, 1914, **46**, 1310) как 4′-окси-2,4,4-триметилфлавон, имеет строение 4-*n*-оксифенил-2,4,4-триметилхромана (**III**). Это подтверждается тем, что: 1) при окислении соединения включения (СВ) **I** и C_2H_5OH (**IIIa**) $KMnO_4$ в кипящем ацетоне, содержащем несколько кристаллов $FeSO_4$, получена 2,2,4-триметилхроманкарбоновая-4 к-та, выход 6%, т. пл. 124—125° (из петр. эф.), и 2,2-диметилхроманон (**IV**), выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), выход 2%, т. пл. 222—223°, строение которого доказано встречным синтезом из фенилового эфира (**V**) β,β-диметилакриловой к-ты (**VI**); 2) при пиролизе **IIIa** при 300° получены **I** и 2,2,4-триметилхромен (**VII**), бромирующийся при 20° избытком Br_2 в 3,3,4,6,8-пентабром-2,2,4-триметилхроман, выход 72%, т. пл. 145—146° (из петр. эф.); при окислении **VII** $KMnO_4$ в 1%-ном р-ре KOH получен в одном случае **IV**, во всех остальных случаях в-во, отвечающее по составу *о*-(2-формал-1-метилэтокси)-ацетофенону; ДНФГ, т. пл. 203—204° (из эф.), образующееся также при окислении **VII** CrO_3 в CH_3COOH; при озонолизе **VII** при —20° в среде CCl_4 получен *о*-оксиацетофенон; ДНФГ, т. пл. 212—213° (из сп.); строение **VII** доказано синтезом из 4-метилкумарина (**VIII**) и CH_3J, причем образуется также 4-*о*-оксифенил-2-метилпентен-3-ол-2 (**IX**), циклизованный кипячением 30 мин. с CH_3COOH, содержащей конц. H_2SO_4 в **VII**; 3) при конденсации **VII** с **I** в присутствии HCl образуется **III**. При аналогичной р-ции **VII** с *м*- или *n*-крезолами образуется некристаллизующиеся в-ва; а с *о*-крезолом — 4-(4-окси-3-метилфенил)-2,2.4-триметилхроман (**X**), не образующий СВ. Особенностью **III** является способность к образованию кристаллич. СВ со всеми исследованными органич. соединениями и J_2, причем преобладает

соотношение 6 : 1 или 3 : 1, что объясняется включением в пустоты кристаллов, образуемых 6 молекулами **III** 1 или 2 молекул р-рителя. СВ получаются кристаллизацией **III** из соответствующего р-рителя или жидких SO_2 или NH_3; в декалине в случае аддукта с J_2 — действием J_2 на р-р **III**; этим путем получены СВ следующих в-в (указано в-во, т. пл. в °С): CH_3OH, 155—156; *изо*-C_3H_7OH, 160—161; *н*-C_4H_9OH, 159—160; *трет*-C_4H_9OH, 166—167; $(CH_3)_2CO$, 159—160; CCl_4, 159—160; CH_2Cl_2, 167—168; CH_3J, 166—167; CH_2N_2, 164—165; HCOOH, 159—160; CH_3COOH, 161—162; C_2H_5COOH, 156—157; $CHCl_3$, 161—162; CS_2, 164—165; *н*-C_3H_7COOH, 162—163; *н*-$C_5H_{11}OH$, 169—170; *н*-C_7H_{13}, 162—163; $(C_2H_5)_2O$, 172—173; CH_2Br, CH_2CH_2Br, 168—169; CH_2ClCH_2Cl, 163—164; CH_2BrCH_2Br, 165—166; $CHCl_2CHCl_2$, 153—154; *н*-C_4H_9Br, 169—170; $(CH_3CO)_2$, 162—163; *н*-C_4H_9COOH, 169—170; *н*-$C_5H_{11}COOH$, 169—170; $NH(C_2H_5)_2$, 164—165; $CH_2ClCOOC_2H_5$, 171—172; C_6H_6, 160—161; $C_6H_5CH_3$, 155—156; *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$, 154—155; *м*-$C_6H_4(CH_3)_2$, 153—155; *п*-$C_6H_4(CH_3)_2$, 152—153; C_6H_5Br, 158—159; C_6H_5J, 153—154; *о*-$C_6H_4Cl_2$, 150—151; диизобутилен, 157—158; *трет*-$C_5H_{11}OH$, 161—162; $CH_3COOC_2H_5$, 167—168; C_4H_9COO-*изо*-C_5H_{11}, 160—161; *п*-$BrC_6H_4OCH_3$, 154—155; *м*-$C_6H_4Cl_2$, 158—159; 2-бромпиридин, 154—155; 2,6-лутидин, 164—165; 3-метилгептан 174—175; 1-метилнафталин, 157—158; пиридин, 159—160; декалин, 157—158 и 156—157; $N(C_2H_5)_3$, 158—159; SO_2, 152—153; NH_3, 161—162; J_2, 154—155. В охлаждаемую смесь 400 *г* **I** и 100 *г* и **II** пропускают в течение 8 час. HCl, оставляют на 4 дня при 38° или на 14 дней при 20°, приливают 1 *л* кипящей воды, нагревают при 100°, сливают водн. слой, повторяют нагревание с 1 *л* воды, продукт встряхивают с 250 *мл* горячего спирта и через 1 час отделяют **IIIа**, выход 130—155 *г*, т. пл. 165—166° (из сп.). 30 *г* **IIIа** возгоняют при 140°/0,1 *мм* или растворяют в 0,2 *л* горячего 2 н. р-ра NaOH, кипятят 15 мин., пропускают в р-р в течение 0,5 часа CO_2, продукт кипятят с 0,2 *л* воды и получают **III**, выход 89%, т. пл. 156—157°; метиловый эфир (**IIIб**), т. кип. 140—141°/0,2 *мм*, т. пл. 50—51°, или 34—36° (из петр. эф.). К р-ру **IIIб** в CH_3COOH прибавляют при 20° избыток Br_2, оставляют на 18 час. и получают трибромпроизводное **IIIб**, выход 82%, т. пл. 103—104° (из сп.). К 6 *г* **I** приливают по каплям 7,5 *г* хлорангидрида **VI**, нагревают 4 часа при 100° и получают **V**, выход 79%, т. кип. 127°/11 *мм*. К 2,1 *г* $AlCl_3$ постепенно добавляют 2 *г* **V**, нагревают 2 часа при 90°, приливают 25 *мл* 2 н. HCl и извлекают эфиром **IV**, выход 45%, т. пл. 87—88° (из петр. эф.). К р-ру CH_3MgJ (из 12,2 *г* Mg, 71 *г* CH_3J и 0,1 *л* эфира) приливают в течение 1 часа 10 *г* **VIII** в 0,2 *л* эфира, кипятят 10 час., и получают **VII**, выход 73%, т. кип. 124—126°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,5511, и **IX**, выход 10%, т. пл. 97—98° (из петр. эф.). Смесь 2,25 *г* *о*-крезола и 2,5 *г* **VII** насыщают в течение 1 часа HCl, оставляют на 12 дней, извлекают горячей водой, перегоняют с паром и из остатка извлекают эфиром **X**, выход, 60%, т. пл. 135—136° (из петр. эф.); ацетат, т. пл. 121—122° (из петр. эф.). Часть IX см. J. Chem. Soc., 1952, 3796.

Д. Витковский

15353. 5-O метилбиоханин А и его эстрогенная активность. **Б о с** (5-O-methyl biochanin A and its oestrogenic activity. B o s e J. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) **15**, № 6, C143 — C146 (англ.)

С целью определения влияния водородной связи между 5-OH и 4-CO-группами в молекуле биоханина А (5,7-диокси-4′-метоксиизофлавона) (**I**) на его эстрогенную активность синтезирован 5-метиловый эфир **I** (**II**), для чего 7-OH-группа **I** защищена бензилированием и полученный 7-бензилбиоханин А (**III**) метилирован $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии K_2CO_3 в 7-бензилокси-5,4′-диметоксиизофлавон, т. пл. 149—150° (из сп.), который гидролизован горячей смесью CH_3COOH и конц. HCl в **II**, т. пл. 293—295° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 83—84° (из разб. сп.). Попытка получения **II** через 7-*п*-толуолсульфонилбиоханин А (**IV**), т. пл. 156—157° (из ацетона-сп.); ацетат, т. пл. 149—150° (из CH_3OH), и 7-п-толуолсульфонилокси-5,4′-диметоксиизофлавон (**V**), т. пл. 144—145° (из ацетона-сп.), синтезированный метилированием **IV** $(CH_3)_2SO_4$, не имела успеха, вследствие устойчивости **V** к обычным гидролизующим средствам. Эстрогенная активность **I** в результате метилирования 5-OH-группы значительно понижена. 1 *г* **I**, 20 *мл* ацетона, 2 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ и 2 *г* K_2CO_3 кипятят 10 мин. и получают **III**, выход 0,7 *г*, т. пл. 192—193° (из хлф.), ацетат, т. пл. 152—153°.

Д. Витковский

15354. Дигидрофурокумарины. Синтез некоторых 4-*н*-алкилзамещенных дигидроксантотоксинов с длинной боковой цепью, 4-фенилдигидроксантотоксина и метилового эфира 8-(дигидроксантотоксин-4)-*н*-октановой кислоты. **Л а г е р к р а н т с** (Dihydrofurocoumarins Synthesis of some long chain 4-*n*-alkyl substituted dihydroxanthotoxins 4-phenyl-dihydroxanthotoxin and methyl 8-(dihydroxanthotoxin-4)-*n*-octanoate. L a g e r c r a n t z C a r l), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 647—654 (англ.)

Конденсацией 6,7-диоксикумарана (**I**) с яблочной к-той (**II**) или эфирами β-кетокислот ($RCOCH_2COCC_2H_5$) (**III**) в присутствии конц. H_2SO_4 синтезированы 4-*н*-алкилдигидроксантотоксолы (**IV а — н**), метилированные CH_2N_2 в соответствующие 4-*н*-алкилдигидроксантотоксины (**Va — н**), предназначенные для исследования их действия на метаболизм пигментов.

IV R′ = H; V R′ = CH_3; а R = H, б R = CH_3, в R = C_2H_5, г R = *н*-C_5H_{11}, д R = *н*-C_6H_{13}, е R = *н*-C_7H_{15}, ж R = *н*-C_8H_{17}. з R = *н*-C_9H_{19}, и R = *н*-$C_{11}H_{23}$, к R = *н*-$C_{13}H_{27}$, л R = *н*-$C_{15}H_{31}$, м R = *н*-$C_{21}H_{43}$, н R = C_6H_5

R

O

OR′

Аналогичной конденсацией **I** и диметилового эфира 3-кетоундекандиовой-1,11 к-ты получена неразделенная смесь 8-(дигидроксантотоксол-4)-*н*-октановой к-ты и ее метилового эфира (**VI**), выход 30%, т. пл. 80—95° (из CH_3OH), метилированная CH_2N_2 в **VI**, т. пл. 71,8—73,2° и 76,6—77,8°. **Va** дегидрирован кипячением с Pd/C в дифениловом эфире (**VII**) в ксантотоксин (**VIII**); **Vб** разлагается в аналогичных условиях, а при нагревании с Pd/C в мезитилене не изменяется. **I** получен каталитич. восстановлением 6,7-диоксикумаранона-3 (**IX**). 36 *г* **IX** в 0,85 *л* CH_3COOH гидрируют над 15 *г* 10%-ного Pd/C при ~ 65°, продукт перегоняют и получают **I**, выход 50%, т. пл. 112° (из петр. эф.). 5 *г* **I**, 5 *г* **II** и 25 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают несколько минут при 114°, выливают в 250 *мл* воды и извлекают $CHCl_3$ **IVа**, выход 38%, т. пл. 195° (из воды). Смесь **I** с 10—20%-ным избытком **III** вливают в конц. H_2SO_4, оставляют при 20°, смешивают с водой, перегоняют с паром **III**, продукт кристаллизуют из ацетона и CH_3OH и получают (указано в-во, продолжительность р-ции в час., выход в % и т. пл. в °С): **IVб**, 1, 43, 236—237; **IVв**, 1, 44, 210—212; **IVг**, 1,44, 155,7—157; **IVд**, 1, 66, 162—163,3; **IVе**, 1, 54, 145,7—147,2 и 156,2—157,3; **IVж**, 2, 51, 139,6—140 и 148,6—149,6; **IVз**, 72, 32, 132,2—134,2; **IVи**, 72, 27, 138,2—138,8; **IVк**, 72, 33, 128,6—130; **IVл**, 120, 18, 127,2—128,4; **IV м**, 120, 11,1, 123,7—124,5; **IVн**, 1, 29, 245,5-247. К р-ру **IVа-н** в смеси CH_3OH с эфиром (1 : 1) приливают при 15° избыток CH_2N_2 в эфире, оставляют на ночь и получают с выходами 70—85% (указано в-во, т. пл. в °С): **Va**, 160,4—161,2; **Vб**, 149,5—151,2 и 156,2—157,1; **Vв**, 119,6—121,4; **Vг**, 90,2—91,6, **Vд**, 90,3—91,9; **Ve**, 91,2—92,6; **Vж**, 75,6—78, 1; **Vз**, 74-75 и 80,4—81,9; **Vи**, 80,6—81,5 и 83,8—84,7; **Vк**, 83,6—84,5;

87,4—88,8; **Vл**, 86,5—86,9 и 89,6—89,9; **Vм**, 91,2—92,3 и 95,1—96,4; **Vн**, 198—199. Смесь 0,165 *г* **Va**, 0,165 *г* 10%-ного Pd/C и 11 *г* **VII** кипятят 4 часа, отгоняют с паром р-ритель и получают **VIII**, выход 37%, т. пл. 145,7—146,2° (из CH_3OH). Д. Витковский

15355. Основные эфиры 9-ксантенилуксусной кислоты. Мак-Коннел, Петров, Стерджен (Some basic esters of 9-xanthenylacetic acid. McConnel R. J., Miss, Petrow V., Sturgeon B.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 812—814 (англ.)

Синтезированы аминоалкилэфиры 9-ксантенилуксусной к-ты (**I**), ее α-алкилированных замещ. и 9-ксантенилкарбоновых к-т (**II**), замещ. CH_3- или CH_3O-группами в ксантильном радикале. Р-р 4*г* ксантгидрола и 2*г* метилмалоновой к-ты в 10 *мл* пиридина (**III**) нагревают 2 часа при 60°, 30 мин. при 80° и 1 час при кипении, отгоняют **III** в вакууме, остаток растворяют в эфире, извлекают р-ром Na_2CO_3 и вытяжку подкисляют разб. HCl; получают α-метил-**I**, т. пл. 122° (из петр. эф., т. кип. 60—80°). Аналогично получены α-этил-**I** (**IV**), т. пл. 114—116° (из петр. эфира, т. кип. 80—100°) и α-бензил-**I** (**V**), т. пл. 165° (из петр. эф., т. кип. 60—80°). Смесь 5 *г* **V** и 5 *г* $SOCl_2$ в C_6H_6 кипятят 45 мин., отгоняют р-ритель в вакууме и остаток дважды обрабатывают толуолом с отгонкой последнего; хлорангидрид **V** растворяют без выделения в 50 *мл* C_6H_6, прибавляют 5 *мл* $HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, кипятят 4 часа, обрабатывают р-ром Na_2CO_3, промывают водой, прибавляют спирт. р-р HCl; получают хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира **V**, выход 5,3 *г* (неочищ.), т. пл. 169° (из смеси CH_3OH-этилацетат); бромметилат, т. пл. 177—180° (из изопропилового эфира). Аналогично получены следующие эфиры **I**: β-диметиламиноэтиловый; хлоргидрат, т. пл. 158°; бромметилат, т. пл. 225°; бромэтилат, т. пл. 135°; бром-*н*-пропилат, т. пл. 125°; бромизопропилат, т. пл. 145°; β-диэтиламиноэтиловый; хлоргидрат, т. пл. 140°; бромметилат, т. пл. 158°; бромэтилат, т. пл. 125°; бром-*н*-пропилат, т. пл. 130°; бромизопропилат, т. пл. 165°; β-ди-*н*-пропиламиноэтиловый, т. кип. 160°/0,05 *мм*; бромметилат, т. пл. 138—139°; бромэтилат, т. пл. 158°; бром-*н*-пропилат, т. пл. 113—115°; β-диизопропиламиноэтиловый; хлоргидрат, т. пл. 130°; β-(пиперидил-1)-этиловый; хлоргидрат, т. пл. 168°; бромметилат, т. пл. 98°; β-морфолиноэтиловый; хлоргидрат, т. пл. 158°; 2-диэтиламино-*н*-пропиловый, т. кип. 180°/0,1 *мм*; бромметилат, т. пл. 148°; 3-диэтиламино-*н*-пропиловый, т. кип. 180°/0,3 *мл*; бромметилат, т. пл. 98—101°; 2-(пиперидил-1)-*н*-пропиловый; хлоргидрат, т. пл. 197°; бромметилат, т. пл. 93—94°. Смесь 5*г* **IV**, 3,5 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ и 50 *мл* безводн. $CH_3CHOHCH_3$ кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток обрабатывают р-ром Na_2CO_3 и извлекают эфиром; остаток после отгонки эфира обрабатывают спирт. р-ром HCl; получают хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира **IV**, выход 5 *г*, т. пл. 166° (из смеси сп.-эф.); бромметилат, т. пл. 158° (из изопропилового эфира). Р-р 3*г* 2-метилксантона в 60 *мл* спирта обрабатывают 7*г* Na и отгоняют р-ритель; получают 2-метилксантен (**VI**), выход 2,1 *г*, т. пл. 98° (из петр. эф., т. кип. 40—60°); аналогично получены 4-метилксантен, т. пл. 40° (из сп.) и 2-метоксиксантен, т. пл. 70° (из петр. эф., т. кип. 40—60°). В р-р бутиллития, приготовленный из 5*г* Li, 60*г* *н*-бутилбромида и 600 *мл* сухого эфира, частями вносят 25 *г* **VI**; когда прекращается выделение бутана, кипятят 3 часа, охлаждают и выливают на твердую, измельченную CO_2, через ~12 час. обрабатывают водой и эфиром и подкисляют водн. р-р; получают 2-метил-**II** (**VII**), выход 20,5 *г*, т. пл. 198—199° (из смеси бзл.-петр. эф.). Аналогично получены 4-метил-**II** (**VIII**), т. пл. 202—203° (из бзл.), и 2-метокси-**II** (**IX**), т. пл. 203—204° (из бзл. и сп.). Описаны β-диэтиламиноэтиловые эфиры: **VII**, т. кип. 160°/0,2 *мм*; бромметилат, т. пл. 137—138° (из изопропилового эфира); **VIII**, т. кип. 152°/0,1 *мм*; бромметилат, т. пл. 182—183° (из изопропилового эфира); **IX**; бромметилат, т. пл. 172—173° (из изопропилового эфира). А. Травин

15356. Исследование в ряду ксантона. Часть I. Дейвис, Шейнман, Сушицкий (Studies in the xanthone series. Part I. Davies J. S. H., Scheinmann F., Suschitzky H.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2140—2143 (англ.)

С целью получения аналогов физиологически активных хромонов изучались р-ции 1-оксиксантона (**I**). Перегруппировкой 1-ацетоксиксантона (**Ia**) по Фрису и ацетилированием **I** по Фриделю-Крафтсу получены 2-ацетил-1-оксиксантон (**II**) и изомерный кетон (**III**) неустановленного строения. Строение **II** было установлено циклизацией его ω-бром-производного (**IV**) в 4′,5′-дигидро-4′-оксофурано-(2′,3′-1,2)-ксантон (**V**); **V** был получен также по схеме: **I** + $BrCH_2COOC_2H_5$ (**VI**) → этиловый эфир (9-оксо-1-ксантилокси)-уксусной к-ты (**VII**) → (9-оксо-1-ксантилкокси)-уксусная к-та (**VIII**) → хлорангидрид **VIII** (**IX**) → **V**. При конденсации **II** с диэтиловым эфиром щавелевой к-ты в присутствии Na и $NaOC_2H_5$ получен 2-этоксалилацетил-1-оксиксантон (**X**), который при циклизации дает 4′-пироно-(2′,3′-1,2)-ксантонкарбоновую-6′ к-ту (**XI**), образующую при термич. декарбоксилировании 4′-пироно-(2′,3′-1,2)-ксантон (**XII**). С этилацетатом и $HCOOC_2H_5$ **II** не конденсируется. К р-ру 5 *г* **Ia** в 55 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют частями 5,3 *г* $AlCl_3$, оставляют при 18—20° на 60 час., выливают в смесь 250 *г* льда и 250 *мл* 2 н. р-ра HCl и получают **II**, выход 16%, т. пл. 203—204° (из сп.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 273—274° (из анизола). При проведении р-ции при 80° в течение 3 час. получен **III**, т. пл. 200°. Р-р 8,5 *г* **I** в 60 *мл* $C_2H_2Cl_4$ по каплям приливают к 26,6 *г* $AlCl_3$ в 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 100°, выливают на смесь льда и 100 *мл* конц. HCl, экстрагируют эфиром и из водн. слоя получают **II**, выход 41%. Из эфирного экстракта выделяют **III**. Р-р 3,7 *г* CH_3COCl в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют при 0° к смеси 8 *г* $AlCl_3$, 4,2 *г* **I** и 35 *мл* $C_6H_5NO_2$, выдерживают при 18—20° 5 дней и получают **II**, выход 36%. **II** кипятят 2 часа с $(CH_3CO)_2$ в пиридине и получают 1-ацетокси-2-ацетилксантон, т. пл. 134° (из сп.-петр. эф.). К 1,3 *г* **II** в 120 *мл* лед. CH_3COOH добавляют по каплям 0,8 *г* брома в 10 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 1 час при 80° и получают **IV**, выход 41%, т. пл. 216—217° (из лед. CH_3COOH); ацетильное производное, т. пл. 143—145° (из сп.). Р-р 0,2 *г* **IV** и 0,2 *г* CH_3COONa в 150 *мл* спирта кипятят 45 мин. и получают **V**, выход 50%, т. пл. 253—255° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 230—231°. 1,25 *г* **VI**, 1 *г* **I**, 2 *г* K_2CO_3 и 50 *мл* ацетона кипятят 6 час. и получают **VII**, выход 90,5%, т. пл. 128—130° (из сп.). Гидролизом **VII** 2 н. р-ром NaOH получают **VIII**, выход 91%, т. пл. 195°. Кипячением **VIII** с $SOCl_2$ в бензоле получают **IX**, т. пл. 173° (разл.), амид **VIII**, т. пл. 252—254° (из сп.). 3,2 *г* **IX** в 1,4 *мл* CS_2 добавляют к суспензии 1,8 *г* CS_3 в 100 *мл* CS_2, кипятят 4 часа, через 12 час. (18—20°) выливают на смесь 100 *г* льда и 50 *мл* конц. HCl и получают **V**. 1,3 *г* **IX**, 1,2 *г* $AlCl_3$ в 70 *мл* C_6H выдерживают при т-ре 18—20° 4 дня и получают 1-фенацилоксиксантон (**XIII**), выход 27%, т. пл. 187—188° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203° (из C_6H_5Cl). 1,3 *г* **II**, 10 *мл* диэтилового эфира щавелевой к-ты, 5 капель спирта и 0,5 *г* Na нагревают 1 час, охлаждают, осадок обрабатывают 20%-ной CH_3COOH и получают **X**, выход 88%, т. пл. 202—204° (из бзл.). 0,6 *г* **X** кипятят 0,5 часа с 2,5 *мл* лед. CH_3COOH и 2,5 *мл* конц. HCl, добавляют воду и получают **XI**, выход 73%, т. пл. 300—302° (разл., из CH_3COOH). При нагревании **XI** выше 302° получают **XII**, т. пл. 327°. Л. Лукашина

15357. Новые производные 2-аминометил-1,4-бензодиоксана с аминной и амидной функциями. Ланди-Витттори, Марини-Беттоло (Nuovi derivati del 2-amminometil-1-4-benzodiossano con funzione amminica ed ammidica. Landi-Vittory R., Marini-Bettólo G. B.), Rend. Ist. super, sanità, 1956, **19**, № 1, 109—116 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В связи с высокой симпатолитич. активностью (СА) N-(2-метил-1,4-бензодиоксано)-N′-метил-β-аланинамида (см. РЖХим, 1954, 27005) получены его аналоги с заместителем R в метильной группе (**I**). Наибольшей СА и низкой токсичностью обладает **I** (R = $NHCH_2CH_2CONCH_2CH_2OCH_2CH_2$) (**Iа**). СА обладают также **I** (R = $NHCH_2CH_2CONH_2$) (**Iб**) и **I** (R = $NHCH_2CH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ (**Iв**). 0,1 моля β-хлорпропионамида нагревают (100°, 24 часа) с 0,2 моля аминометил-1,4-бензодиоксана (**II**), обрабатывают водой, 25%-ным р-ром K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$ и получают **Iб**, т. кип. 195—207°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5562. Ранее описанными способами (см. ссылку выше) получены **I** (даны R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): $NHCH_2CON(C_2H_5)_2$, 170—205/0,1, т. пл. 68—69°, 1,5310; **Iв**, 180—190/0,08, —; $NHCH_2CH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2CHCH_3$, 200—206/0,2, 1,5428; $N(CH_3)CH_2CH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 180—186/0,2, 1,5418; **Iа**, 190—205/0,12, —; $N(CH_3)CH_2CH_2CONCH_2CH_2OCH_2CH_2$, 190—197/0,12, 1,5449; $NHCH_2CH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2$, 188—193/0,2, 1,5507; $N(CH_3)CH_2CH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2$, 175—194/0,2, 1,5438; пикрат, т. пл. 83°; $NHCH_2CH_2CONHCHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 205—212/0,16, т. пл. 78°, —; $NHCH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 190—195/0,08, —; $N(CH_3)CH_2CONCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 180—185/0,02, 1,5435; $NHCH_2CONCH_2CH_2OCH_2CH_2$, 198—208/0,07, 1,5571; $N(CH_3)CH_2CONCH_2CH_2OCH_2CH_2$, 197—202/0,2, 5,5462. 0,2 моля **II** в 90 *мл* 8%-ного р-ра NaOH при —10° постепенно обрабатывают 0,15 моля β-хлорпропионилхлорида, оставляют на 30 мин. при ~20°, извлекают $CHCl_3$ или эфиром и получают N-β-хлорпропионил-N′-(2-аминометил-1,4-бензодиоксан) (**III**), т. пл. 69—70° (из бзл.-петр. эф.). Из **III** обычным методом получают **I** (даны R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): $NHCOCH_2CH_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 170—173/0,4, 1,5547; $NHCOCH_2CH_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2$, 200—205/0,19, т. пл. 77°, —. Аналогично **III** получен N-хлорацетил-N-(2-аминометил-1,4-бензодиоксан), т. пл. 98—99°, а из него **I** (даны R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): $NHCOCH_2NHCH_3$, 155—169°/0,1, —; $NHCOCH_2N(C_2H_5)_2$, 160—162/0,1, 1,5254; $NHCOCH_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2$, —, —; гидрат, т. пл. 108—109°.

Л. Яновская

15358. Пинаколиновая перегруппировка в гетероциклическом ряду. III. Оценка способности групп к миграции. Кегелман, Браун (The pinacol rearrangement in the heterocyclic series. III. Numerical migratory aptitudes. Kegelman Mathew R., Brown Ellis V.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2711—2713 (англ.)

Синтезированы пинаконы общей ф-лы RR′C(OH)C(OH)RR′ (**I**) (где R = *n*-анизил, R′ = тиенил-2 (**Iа**); R = *n*-анизил, R′ = фурил-2 (**Iб**); R = тиенил-2, R′ = фурил-2 (**Iв**) для оценки миграционной способности (МС) гетероциклич. остатков при перегруппировке по сравнению с МС *n*-$CH_3OC_6H_4$-группы, принятой равной 500 (РЖХим, 1954, 27015). Перегруппировка проводилась нагреванием с CH_3COCl и CH_3COOH в C_6H_6 или р-ром J_2 в CH_3COOH. Неочищ. продукт р-ции нагревался с спирт. р-ром KOH и полученная смесь к-т анализировалась различными методами. Показано, что в случае **Iа** на 2 моля анисовой к-ты приходится 1 моль тиофенкарбоновой-2 к-ты, следовательно, МС 2-тиенильной группы равна 1000. В случаях **Iб** и **Iв** принимается, что МС 2-фурильной группы еще больше. 2-тиенил-*n*-анизилкетон восстанавливают Zn-пылью в лед. CH_3COOH (~ 20°, 10 дней), фильтрат выливают в воду, р-р осадка в смеси C_6H_6-петр. эфира хроматографируют на Al_2O_3 и получают 1,2-ди-(тиенил-2)-1,2-ди-(4-метоксифенил)-этилен, выход 16%, т. пл. 213,5° (разл., из *изо*-C_3H_7OH-хлф.). К р-ру 2-тиенилмагнийбромида (из 2,91 *г* Mg и 19,6 *г* 2-бромтиофена в 120 *мл* абс. эфира) прибавляют при — 10° каждые 5 мин. порции анизида (всего 8,1 *г*), через 2 дня выделяют **Iа**, выход 35%, т. пл. 139—139,5° (из абс. сп.). Из 2,2 *г* **Iа** и 1 *г* J_2 в 100 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 30 мин.) получают смесь из которой выделяют 4-метоксифенил-ди-(тиенил-2)-4-метоксифенилметилкетон (?), т. пл. 152,5—153° (из CH_3OH). Из 4-метоксибензальдегида, тиофена и P_2O_5 в петр. эфире синтезируют ди-(тиенил-2)-4-метоксифенилметан, выход 2,6%, т. пл. 91,5—92° (из сп.). Из 2-фурилмагнийиодида (4 моля) и анизила в C_6H_6 (~ 20°, 2 дня) получают 2-фурил-4-метоксифенилкетон, выход 96%, т. пл. 63,5—64° (из петр. эф.). Р-р 0,2 моля 4-метоксифенилмагнийбромида обрабатывают при — 7° 0,05 моля 2,2′-фурила и выделяют **Iб**, выход 51%, т. пл. 144,5—145,5° (из сп.). Аналогично **Iа** получают **Iв**, выход 38%, т. пл. 115° (из бзл.-петр. эф). Сообщение II см. РЖХим, 1954, 48060.

Б. Дубинин

15359. Об эфирах окситиофенкарбоновых кислот. Сообщение IV. Простой способ получения эфиров 3-окситиофендикарбоновой-2,5 кислоты. Фиссельман, Шипрак (Über Hydroxythiophencarbonsäureester. IV. Mitteilung. Eine einfache Darstellungsweise von 3-Hydroxythiophen-dicarbonsäure-(2.5)-estern. Fiesselmann Hans, Schipprak Peter), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1897—1902 (нем.)

Диметиловый эфир (**Iа**) α, α-*бис*-(карбметоксиметилмеркапто)-янтарной к-ты (**I**) [образующийся при взаимодействии 1 моля диметилового эфира (**IIа**) ацетилендикарбоновой к-ты (**II**) и 2 молей метилового эфира (**IIIа**), тиогликолевой к-ты (**III**) (см. сообщение III РЖХим, 1955, 48941) в C_6H_6 в присутствии пиперидина] получается с лучшим выходом, если р-ция проводится без р-рителя; аналогично из диэтилового эфира **II** (**IIб**) и этилового эфира **III** (**IIIб**) синтезирован диэтиловый эфир **I** (**Iб**). При применении эквимолярных кол-в **IIа** и **IIIа** образуются диметиловые эфиры α-(карбметоксиметилмеркапто)-фумаровой (**IV**) и 3-окситиофендикарбоновой-2,5 (**V**) к-т и незначительное кол-во **I**. **I** и **IV** легко получаются и превращаются в **V** также и в присутствии спирт. р-ра KOH или водн. р-ра NaOH на холоду, причем если в последнем случае р-цию не прервать через 1—2 мин., **V** частично гидролизуется в 3-окси-2-карбметокситиофенкарбоновую-5 к-ту (**VI**); **VI** в свою очередь может быть гидролизована холодным 4 н. р-ром NaOH в 3-окситиофендикарбоновую-2,5

к-ту (VII), получающуюся в виде дигидрата, т. пл. 185—202°, дегидрируемого над кипящим ксилолом в VII, т. пл. 194°. VII легко декарбоксилируется при нагревании, превращаясь в 3-окситиофенкарбоновую-5 к-ту, т. пл. 202°. Действием спирт. р-ра KOH на р-р Iб, IIб и IIIб в C_6H_6 или на р-р IIб и IIIб в спирте, или спирт. р-ра C_2H_5ONa на Iб в спирте получен с выходом 70—82% диэтиловый эфир 3-окситиофендикарбоновой-2,5 к-ты, т. пл. 69° (из сп.). К охлаждаемой льдом смеси 0,2 моля IIа, или IIб и 0,4 моля IIIа или IIIб осторожно добавляют 25 капель пиперидина, на следующий день нагревают 8 час. при 100° и получают Iа, выход 78%, т. пл. 84—85° (из CH_3OH), или Iб, выход 64%, т. кип. 198—200°/0,001 *мм*. Продукт взаимодействия 0,1 моля IIа, 0,1 моля IIIа и 20 капель пиперидина растворяют в 0,1 *л* C_6H_6, извлекают 0,5 н. р-ром NaOH и после подкисления отделяют V, выход 0,4 *г* т. пл. 111° (из воды); бензольный р-р перегоняют и получают IV, выход 48%, т. кип. 152°/0,05 *мм*, и Iа, выход 0,9 *г*. Смесь 0,1 моля Iа или IV, 15 *мл* C_6H_6 и 160 *мл* 1 н. метанольного р-ра KOH (VIII) оставляют на 30 мин., обрабатывают 0,6 *л* воды, водн. слой подкисляют и получают V, выход 83—86%; смесь 0,07 моля II, 0,07 моля III и 10 капель пиперидина оставляют на 1 час при 20°, нагревают 8 час. при 70°, продукт растворяют в 50 *мл* C_6H_6, обрабатывают с 0,1 *л* VIII и через 30 мин. извлекают водой K-соль V, выход 65%; к 0,07 моля II и 0,07 моля III в 50 *мл* C_6H_6 или в 30 *мл* CH_3OH постепенно приливают 0,1 *л* VIII, через 30 мин., разбавляют водой, подкисляют и получают V, выход 71 и 85%. 0,07 моля IIа и 0,07 моля IIIа в 50 *мл* C_6H_6 встряхивают 45 мин. с 0,3 *л* 0,5 н. р-ра NaOH, водн. слой подкисляют и получают VI, выход 65%, т. пл. 189° (из 50%-ного CH_3OH); при гидролизе V 0,5 н. р-ром NaOH получают VI с выходом 94%.

Д. Витковский

15360. Об эфирах окситиофенкарбоновых кислот. Сообщение V. Строение продуктов присоединения эфира тиогликолевой кислоты к эфиру ацетилендикарбоновой кислоты. Ф и с с е л ь м а н, Б ё м (Über Hydroxythiophencarbonsäureester. V. Mitteilung. Über die Konstitution der Anlagerungsverbindungen von Thioglykolsäureester an Acetylendicarbonsäureester. F i e s s e l m a n n H a n s, B ö h n W a l t e r), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1902—1906 (нем.)

Строение описанного ранее диэтилового эфира (Iа) α, α-*бис*-(карбэтоксиметилмеркапто)-янтарной к-ты (I) доказано встречным синтезом из диэтилового эфира (IIа) щавелевоуксусной к-ты (II) и тиогликолевой к-ты (III); образующийся одновременно диэтиловый эфир α-(карбоксиметилмеркапто)-фумариновой к-ты (IV) присоединяет при нагревании (8 час., 100°) в присутствии пиперидина 1 моль этилового эфира III, также, превращаясь в Iа с выходом 69%. Диметиловый эфир II (IIб) образует с III в аналогичных условиях только диметиловый эфир α-(карбоксиметилмеркапто)-фумаровой к-ты (V), мгновенно разлагающийся 2 н. метанольным р-ром KOH на холоду с образованием K-соли IIб, т. пл. 215°, и метилирующийся CH_3OH в присутствии HCl в метиловый эфир IV (IVа). Диметиловый эфир I (Iб), образующийся из IIб и метилового эфира III в присутствии пиперидина, при быстрой кристаллизации из метанольного р-ра имеет т. пл. 76,5°, а при медленной 84—85°; превращается кипящим 4 н. NaOH в 3-окситиофенкарбоновую-5 к-ту, т. пл. 185° (разл., из бзл.-диоксана); при действии холодного 2 н. р-ра KOH дает 3-окси-5-карбокси-2-карбметокситиофен, т. пл. 189° (из CH_3OH) и α, α-*бис*-(карбметоксиметилмеркапто)-янтарную к-ту, выход 11%, т. пл. 218° (из 60%-ной CH_3COOH), образующуюся также с 75%-ным выходом при кислотном гидролизе Iб; при нагревании Iб при 250°/0,01 *мм* получается ангидрид α-(карбоксиметилмеркапто)-малеиновой к-ты, выход 26,5%, т. кип. 115—116° (из бзл.-CH_3COOH). При кратковременном действии 10%-ного метанольного р-ра KOH Iа и Iб превращаются в диэтиловый (выход 88%, т. пл. 69°) (из 50%-ного сп.) и диметиловый(выход 91,5%, т. пл. 111°) (из сп.) эфиры 3-окситиофендикарбоновой-2,5 к-ты. В смесь 0,25 моля IIа и 0,5 моля III пропускают в течение 1 часа сухой HCl, оставляют на 5 дней при 20°, пропускают HCl (3 часа, 130°), приливают 210 *мл* абс. спирта, р-р насыщают HCl, оставляют на 3 дня, перегоняют и получают IV, выход 39%, т. кип. 137°/0,05 *мм*, и Iа, выход 19%, т. пл. 38,5° (из 50%-ного сп.). В охлаждаемую смесь 0,08 моля IIб и 0,24 моля III пропускают HCl, через 1 час приливают 80 *мл* C_6H_6, пропускают в течение 45 мин. HCl, продукт перегоняют и получают V, выход 45%, т. кип. 134°/0,1 *мм*. В смесь 0,1 моля IIб и 0,3 моля III пропускают HCl в течение 2,5 часа, на следующий день приливают 120 *мл* CH_3OH, р-р насыщают HCl, оставляют на 24 часа, перегоняют и получают IVа, выход 29%, т. кип. 148°/0,03 *мм*.

Д. Витковский

15361. Об эфирах окситиофенкарбоновых кислот. Сообщение VI. Получение эфиров 3-окситиофенкарбоновой-2 кислоты из эфиров β-кетокислот. Ф и с с е л ь м а н, Т о м а (Über Hydroxythiophencarbonsäureester. VI. Mitteilung. Darstellung von 3-Hydroxythiophencarbonsäure-(2)-estern ans β-Ketosäureestern. F i e s s e l m a n n H a n s, T h o m a F r i t z), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1907—1912 (нем.)

Действием сухого HCl на смесь 1 моля метилового эфира ацетоуксусной к-ты (I) или этиловых эфиров ацетоуксусной, α-этилацетоуксусной, бензоилуксусной (Iа) или циклопентанон-2-карбоновой к-т и 2 молей тиогликолевой к-ты (II) получены эфиры β-алкил (арил)-β β-*бис*-(карбоксиметилмеркапто)-пропионовых к-т, $RC(SCH_2COOH)_2CH(R')COOR''$ (III) ($R = R'' = CH_3$, $R' = H$), (IV) $R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$, (V) $R = CH_3$, $R' = R'' = C_2H_5$ и (VI) $R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$ и этиловый эфир 2,2-*бис*-(карбоксиметилмеркапто)-циклопентанкарбоновой-1 к-ты (VII). III—VII этерифицированы спирт. р-ром HCl в триэфиры $RC(SCH_2COOR''')_2$-$CH(R')COOR$ (IIIа — VIа, $R''' = C_2H_5$) и соответствующие производные VII (VIIа) (аналогично получены метиловые эфиры (IIIб — VIб), которые циклизованы 2 н. спирт или 2 н. метанольным р-рами KOH в эфиры замещ. 3-окситиофенкарбоновых-2 (VIIIа-е) и 3-окси-4,5-циклопентенотиофенкарбоновой-2 (IX) к-т. VIа, б и VII перегонкой в вакууме превращены в этиловые эфиры β-карбэтоксиметилмеркапто-(X, выход 51%, т. пл. 52° (из сп.), β-карбметоксиметилмеркапто-(выход 61%, т. пл. 81° (из сп.)-коричных к-т и 2-карбэтоксиметилмеркапто)-циклопентен-1-карбоновой к-ты, выход 86,3%, т. кип. 166—167°/0,8 *мм*); или

VIIIа $R = R'' = CH_3$, $R' = H$; б $R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$; в $R = R'' = CH_3$, $R' = C_2H_5$; г $R = CH_3$, $R' = R'' = C_2H_5$; д $R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = CH_3$; е $R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$

При взаимодействии I и метилового эфира II в отсутствие р-рителя получается IIIб, выход 51%. Взаимодействием на холоду 0,1 моля I и 0,2 моля метилового или этилового эфиров II в CH_3OH или в спирте в присутствии HCl синтезирован метиловый эфир β-(карбометоксиметилмеркапто)-кротоновой к-ты, выход 65%, т. кип. 120°/0,1 *мм*, и этиловый эфир β-(карбэтоксиметилмеркапто)-кротоновой к-ты, выход 37,7%, т. кип. 119°/0,1 *мм*. X синтезирован также пропусканием

4 часа сухого HCl в смеси **Ia** и этилового эфира **II**. В смесь 0,1 моля **I** и 0,2 моля **II** пропускают в течение 1 часа при — 10° сухой HCl и получают **III**, выход 97%, т. пл. 101° (из CH_3COOH); аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т.пл. в °С (из CH_3COOH): **V**, 96, 112, **VI**, 96, 123 и **VII**, 97, 103. В р-р 0,1 моля **IV—VII** в 46 *г* спирта пропускают HCl и получают (указаны в-во, выход в % и т. кип. в °С/*мм*): **IVa**, 86,9, 178/0,1; **Va**, 89, 178—180/0,1; **VIa**, 84%,—; **VIIa**, 85%,—; аналогично получают **IIIб**, 85,4, 180/0,1; **IVб**, 77, 183/0,2; **Vб**, 88, 165/0,08; **VIб**, 83,—. К р-ру 0,1 моля **IIIб** или **IVб** в 20 *мл* CH_3OH приливают 175 *мл* 2 н. р-ра KOH, оставляют на 1 час, разбавляют 0,3 *л* воды, подкисляют р-ром HCl и извлекают бензолом **VIIIa**, выход 79—82%, т. пл. 53° (из сп.). Из 0,1 моля **IVa** в 20 *мл* спирта и 175 *мл* 2 н. спирт. р-ра KOH получают **VIIIб**, выход 75,5%, т. кип. 71°/0,2 *мм*. Аналогично получают (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С, или т. кип. в °С/*мм*): **VIIIв**, 81,3, 43—44 (из CH_3OH), **VIII г**, 73,5, 97—98/0,1, **VIII д**, 82,4, 98 (из CH_3OH); **VIII е**, 91, 68 (из сп.) и **IX**, 50, 51 (из сп.).

Д. Витковский

15362. Окисление тиантрена солями диазония в тиантрен-5-оксид. Гилман, Сваямпати (Oxidation of thianthrene to thianthrene-5-oxide by diazonium salts. Gilman Henry, Swayampati Dhairyasheel R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2163—2165 (англ.)

Найдено, что в лед. CH_3COOH соли фенилдиазония, имеющие отрицательные заместители, окисляют тиантрен (**I**) в тиантрен-5-оксид (**II**). Наиболее эффективно р-ция окисления протекает с сернокислыми солями диазония. Действием на **I** сернокислых солей *о*-нитро-, *п*-нитро - и 2,4-динитрофенилдиазония получают **II** с выходом, равным соответственно 98, 94 и 66%; хлористый *о*-нитро- и *п*-карбоксифенилдиазоний окисляют **I** в **II** с выходом 39 и 56%. Показано, что наличие только NO_2-или $N\equiv\overset{+}{N}$-групп недостаточно для протекания этой р-ции; *м*-динитробензол и хлористый фенилдиазоний не окисляют **I**. Предложена схема р-ции окисления **I** диазосоединениями, имеющими в орто- или пара-положении отрицательные заместители; образующаяся вначале соль тиония гидролизуется затем с образованием **II**. Осуществлен синтез **I** новым методом с более высоким выходом. К суспензии 6,74 моля безводн. $AlCl_3$ в 2 *л* C_6H_6 добавляют по каплям 8 молей S_2Cl_2 в течение 6 час. и кипятят 3 часа. Смесь размешивают 12 час. и гидролизуют HCl (к-той) при 0°; отгоняют с водяным паром избыточный C_6H_6 и побочные продукты р-ции, водн. слой декантируют, остаток отфильтровывают, затем нагревают с 20%-ным р-ром NaOH, фильтруют, промывают водой и спиртом. Осадок кипятят 1 час с 3 *л* лед. CH_3COOH и получают **I**, выход 66,5%, т. пл. 155—156°. 0,02 моля хлористого *о*-нитрофенилдиазония приливают к суспензии 0,02 моля **I** в 50 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают при 20° в течение 20 час., отфильтровывают **I** (56%), фильтрат разбавляют 500 *мл* воды и получают **II**, выход 39%, т. пл. 142—143° (из петр. эф.). Аналогично проводят р-цию **I** с хлористым *п*-карбоксифенилдиазонием, сернокислыми солями *о*-нитро-,нитро- и 2,4-динитрофенилдиазония.

А. Н. Евдокимов-Скопинский

15363. О 2,5-*бис*-(этиленимино)-гидрохиноне, карциностатически активном соединении. Марксер (Über 2,5-Bisäthylenimino-hydrochinon, eine carcinostatisch wirksame Verbindung. Marxer A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1473—1489 (нем.; рез. англ.)

При изучении синтеза 2,5-*бис*-(этиленимино)-бензохинона (**I**) (см. РЖХим, 1956, 54388) установлено, что если бензохинон (**II**) и этиленимин (**III**) брать в эквимолекулярном соотношении, то наряду с небольшим кол-вом **I** образуется главным образом 2,5-*бис*-(этиленимино)-гидрохинон (**IV**), которому (в кристаллич. форме) приписывается строение межмолекулярной внутренней соли (А). Строение **IV** подтверждается 1) возможностью получения его из **I** восстановлением $Na_2S_2O_4$ или водородом над Ni; 2) способностью при окислении превращаться в **I**; 3) отсутствием в ИК-спектрах C=O и O-H полос поглощения и наличием полос при 3,67 и 3,88 μ, наблюдаемых в случае хлоргидрата 2,5-*бис*-(пиперидино)-гидрохинона (**V** — основание), характерных для органич. аммониевых солей; 4) тем, что **IV** не плавится в обычных условиях и почти не растворяется в воде и органич. р-рителях, но растворяется в разб. щелочи. В виде подобной соли в тех же условиях при р-ции с **II** соответствующего амина образуется 2,5-*бис*-(2-метилэтиленимино)-гидрохинон (**VI**), но не образуются 2,5-дихлор-3,6-*бис*-(этиленимино)-гидрохинон (**VII**), 2,5-*бис*-триметилениминогидрохинон (**VIII**), 2,5-*бис*-(пирролидино)-гидрохинон (**IX**), 2,5-*бис*-(диметиламино)-гидрохинон (**X**) и 2,5-*бис*-(2,2-диметилэтиленимино)-гидрохинон (**XI**). В последних 5 случаях получаются лишь соответствующие хиноны. **V**, образующийся в незначительном кол-ве наряду с соответствующим хиноном, не имеет строения внутренней соли. **V**, **VIII**, **IX** и **X** могут быть получены восстановлением соответствующих хинонов. **VIII** и **IX** имеют свойства, промежуточные между свойствами **IV** и **V**, и подобно **X** легко окисляются O_2 в $CHCl_3$ или в спирте в отличие от **IV**. Для образования соединений, имеющих строение типа А, при р-ции аминов с **II**, по-видимому, необходимы: 1) отсутствие пространственных затруднений, имеющих, напр., место в случае 2,2-диметилэтиленимина и препятствующих образованию **XI**; 2) возможность для каждой отдельной молекулы образовывать в кристаллич. решетке 4 электростатич. связи (такая возможность отсутствует у 2-этилениминонафтохинона); 3) высокая основность атома N, связанного с ароматич. ядром; это, по мнению автора, характерно для N-арилэтилениминов, вследствие подавления в них резонанса. При р-ции **II** с **III** в результате двукратного 1,4-присоединения в качестве промежуточного продукта, вероятно, образуется 2,5-дигидро-2,5-*бис*-этилениминогидрохинон.**IV** обладает высокой карциностатич. активностью (см. РЖБх, 1956, 12800). К р-ру 1,6 моля **II** в 1,4 *л* диоксана (**XII**) добавляют за 20 мин. при 40—45° 4 моля **III**, перемешивают 4 часа при 60° и выдерживают 5 мин. при 90°, выход **IV** 143 *г*, обугливается при 220—240°; **IV** получают также гидрированием 1,9 *г* **I** в 200 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ над 1 *г* скелетного Ni (после поглощения 224 *мл* H_2, осадок растворяют без доступа воздуха в 50 *мл* воды и 30 *мл* 1 н. NaOH при охлаждении и из фильтрата тут же осаждают **IV** прибавлением 15 *мл* 2 н. CH_3COOH). К р-ру 3,84 *г* **IV** в 100 *мл* **XII** добавляют 4,32 *г* **II**, перемешивают 30 мин. при 80°, осадок растворяют в горячем $CHCl_3$, выход **I** 2,5 *г*, т.разл. 201° (из CH_3OH).К 0,3 моля **II** в 250 *мл* **XII** добавляют 0,75 моля пиперидина в 50 *мл* **XII**, поддерживая т-ру при 40—45°, перемешивают 4 часа при 60° и фильтруют; выпадающий при охлаждении осадок кипятят со 150 *мл* спирта, отфильтровывают и из фильтрата выделяют 2,5-*бис*-(пиперидино)-бензохинон (**XIII**), по упаривании маточного р-ра в вакууме на $^1/_3$ выделяют дополнительное кол-во **V** и **XIII**. Выход **V** 7,7 *г*, т. пл. 202—205°, выход **XIII** 18,6 *г*, т. пл. 176°. 0,1 моля **XIII** в 500 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ гидрируют над 5 *г* скелетного Ni; осадок растворяют в 300 *мл* 1 н. HCl, немедленно осаждают 100 *мл* насыщ. р-ра

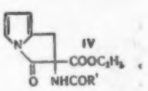
CH_3COONa, выход **V** 25,65 *г*. Аналогично **XIII** из 0,3 моля **II** и 0,75 моля пирролидина получают 2,5-*бис*-(пирролидино)-бензохинон (выход 21 *г*, т. разл. 238—240°), который при гидрировании дает **IX**, т. разл. 210°; дихлоргидрат, т. пл. 218°. Из 0,0173 моля триметиленимина в 2 *мл* **XII** и 0,007 моля **II** в 7 *мл* **XII** получают 2,5-*бис*-(триметиленимино)-бензохинон (**XIV**), т. разл. 255—258°. К 50 *мг* **XIV** в 3 *мл* воды и 2 *мл* 1 н. NaOH постепенно добавляют $Na_2S_2O_4$ до полного растворения, тут же приливают 1 *мл* 2 н. CH_3COOH, получают **VIII**, обугливающийся при 250°. При каталитич. восстановлении 2,5-*бис*-(диметиламино)-бензохинона, описанного ранее (Mylius, Ber. deutsch. chem. Ges., 1885, **18**, 467), получают **X**, т. пл. 172—174°; дихлоргидрат, т. разл. 228°. При каталитич. восстановлении 0,04 моля описанного ранее 2,5-дихлор-3,6-*бис*-(этиленимино)-бензохинона (Petersen и др., см. ссылку выше) в 400 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ над 4 *г* скелетного Ni получают **VII**, т. разл. 193°. К р-ру 0,4 моля **II** в 350 *мл* **XII** при 40—45° за 10 мин. добавляют 1 моль 2-метилэтиленимина в 75 *мл* **XII**, перемешивают 5 час. при 70°, выход **VI** 24 *г*, т. разл. 196°; образование соответствующего хинона не наблюдается. Аналогично из 0,528 моля **II** в 450 *мл* **XII** и 0,352 моля 2,2-диметилэтиленимина в 30 *мл* **XII** получают 2,5-*бис*-(2,2-диметилэтиленимино)-бензохинон, выход 53%, т. пл. 186—188°. Т. Амбруш

15364. Изучение «диазо»пирролов. Сообщение II. Сприо, Фабра (Studi sui «diazo» pirroli. Nota II. Sprio Vincenzo, Fabra Iole), Ann. chimica, 1956, 46, № 4, 263—266 (итал.)

С целью дальнейшего синтеза «диазо»пирролов и изучения их свойств нитрованием (конц. HNO_3, CH_3COOH)1,2,5-трифенил-, 1-*n*-толил-, 2,5-дифенил-, 1-бензил-2,5-дифенил-(I) и 1-метил-2,5-дифенилпиррола получены 1,2,5-трифенил-3-нитро-(**II**), 1,2,5-трифенил-3,4-динитро-(**III**), 1-*n*-толил-2,5-дифенил-3-нитро-(**IV**), 1-*n*-толил-2,5-дифенил-3,4-динитро-(**V**), 1-бензил-2,5-дифенил-3-нитро-(**VI**), 1-бензил-2,5-дифенил-3,4-динитро-(**VII**), 1-метил-2,5-дифенил-3-нитро-(**VIII**) и 1-метил-2,5-дифенил-3,4-динитропирролы (**IX**). К взвеси 0,1 моля соответствующего пиррола в 200 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 1,2 *мл* HNO_3 (*d* 1,40) в 10 *мл* лед. CH_3COOH, через 1 час нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане, фильтруют, выливают в воду, получают (в-во, т. пл. в °C (из сп.)): **II**, 180—181; **IV**, 179; **VI**, 121; **VIII**, 103—115 (из бзл.-лигр.). Суспензию 0,1 моля соответствующего пиррола в 200 *мл* лед. CH_3COOH нагревают на кипящей водяной бане, добавляют 6 *мл* HNO_3 (*d* 1,40), нагревают 10 мин. на кипящей водяной бане, затем кипятят 5 мин., выливают в воду, получают (в-во, т. пл. в °C (из сп.)): **III**, 238—240; **V**, 246; **VII**, 193; **IX**, 193. 1 *г* дифенацила и 1 *г* бензиламина в 15 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа, получают **I**, т. пл. 142° (из сп. или CH_3COOH). Л. Яновская

15365. О конденсации третичных оснований Манниха в ряду пиррола. Кутшер, Кламерт (Über Kondesationen tertiärer Mannich-Basen in der Pyrrol-Reihe. Kutscher W., Klamerth O.), Chem. Ber., 1953, 86, № 3, 352—361 (нем.)

Показано, что р-ция между третичными основаниями Манниха пиррольного ряда $\overline{NCH=CHCH=C}CH_2NR_2$ (I) и ациламинопроизводными малонового эфира $CH\cdot(NHCOR')(COOC_2H_5)_2$ (II) приводит с отщеплением NHR_2 к образованию $\overline{NCH\text{-}CHCH=C}CH_2C(NHCOR')\cdot(COOC_2H_5)_2$ (III) или соответствующего γ-полулактама (IV). Те же соединения образуются при взаимодействии пиррола (**V**) с третичными основаниями Манниха в ряду **II**, причем в этом случае р-ция протекает в две фазы, по схеме: $V + R_2NCH_2C(NHCOR')(COOC_2H_5)_2$ (**VI**) → **I** + **II** → **III** (или **IV**) + HNR_2. По модифицированному методу, описанному ранее (Hezz, Ditmer, Cristol, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1698), синтеза **I** ($R = CH_3$) (**Ia**) получен **I** ($R = C_2H_5$) (**Iб**). К 0,1 моля **V** прибавляют при 0° 10,2 *мл* безводн. $NH(C_2H_5)_2$, 7,45 *мл* 40%-ного CH_2O и 20 *мл* 60%-ной CH_3COOH, через 2 часа обрабатывают при ~20° 200 *мл* 1 н. NaOH и извлекают эфиром **Iб**, выход 9,5 *г*, т. кип. 75°/1 *мм*, 50—60°/0,02 *мм* (т-ра бани); наряду с **Iб** получают также 3,7 *г* в-ва с т. кип. 80—85°/1 *мм*, имеющего, вероятно, строение 2,5-*бис*-диэтиламино-**V** (**VII**). Аналогично синтезирован **I** (NR_2 = пиперидил) (**Iв**), т. кип. 100°/14 *мм*, т. пл. 71—72° (из смеси CH_3OH + + петр. эф.). Синтез **II** ($R' = H$) (**IIа**), т. кип. 90—95°/ /0,01 *мм*, т. пл. 48—51°, и **II** ($R' = C_6H_5CH_2$) (**IIб**), т. кип. 120—130°/1 *мм* (т-ра бани), т. пл. 66—67° (из смеси этилацетат-петр. эф.; 1 : 1), осуществлен описанными ранее методами (см. Hellmann, Z. physiol. Chem., 1949, **284**, Ehrhardt, Chem. Ber., 1948, **82**, 62). 0,01 моля **IIа**, 0,73 *мл* 40%-ного CH_2O, 0,75 *г* безводн. $NH(C_2H_5)_2$ размешивают до растворения, оставляют на 12 час. при ~20° и извлекают эфиром **VI** ($R = C_2H_5$, $R' = H$) (**VIа**), т. кип. 100°/0,02 *мм* (т-ра бани), т. пл. 42—44° (из петр. эф.). К р-ру 3 *г* **IIб** в 1 *мл* $NH(C_2H_5)_2$ прибавляют 0,7 *мл* 40%-ного CH_2O, получают **VI** ($R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5CH_2$) (**VIб**), т. кип. 120—125°/ /0,06 *мм*, т. пл. 52—53° (из гексана). **VI** (NR_2-пиперидил, $R' = H$) (**VIв**) синтезирован известным методом (см. Butenandt, Hellmann, Z. physiol. Chem., 1949, **284**, 168), т. кип. 90—95°/0,05 *мм* (т-ра бани), т. пл. 80—82°. Конденсацию **I** и **II** осуществляют при 100—135° в среде абс. ксилола или толуола, в присутствии NaOH или $NaNH_2$, в атмосфере азота. К смеси 10 *мл* ксилола и 0,15 *г* $NaNH_2$ прибавляют при 125—130° р-р 0,02 моля **IIа** и 2,5 *г* **Ia** в небольшом кол-ве ксилола, нагревают (1,5—3 часа, 130—135°, N_2), фильтруют, прибавляют 50 *мл* C_6H_6, многократно извлекают холодной 0,5 н. HCl (по 25 *мл*), подщелачивают р-ром Na_2CO_3, насыщают NaCl, извлекают эфиром непрореагировавший **Ia**, упаривают и фракционируют, получают 2,8 *г* смеси **III** ($R' = H$) (**IIIа**) и **IV** ($R' = H$) (**IVа**); р-р смеси в C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют **IIIа**, т. кип. 110—125°/0,05 *мм*, т. пл. 95—97° (из смеси эф.-петр. эф); **IIIа** получен также конденсацией **Ia** и **IIа** в среде спирта в присутствии C_2H_5ONa. Аналогично при конденсации **IIб** с **Ia** или **Iб** в среде ксилола получены **IV** ($R' = C_6H_5CH_2$) (**IVб**), т. кип. 130—140°/0,07 *мм* (т-ра бани), т. пл. 124—125°, и **III** ($R' = C_6H_5CH_2$) (**IIIб**), т. кип. 135—145° (в высоком вакууме), т. пл. 141—143° (из смеси ацетон-петр. эф.); из маточного р-ра выделено неидентифицированное в-во с т. пл. 105—107°. К р-ру 0,01 моля **VIа** в 12 *мл* абс. ксилола прибавляют 0,03 моля **V** и 0,15 *г* NaOH, нагревают 3 часа при 140° в атмосфере N_2, прибавляют 50 *мл* C_6H_6, фильтруют и отгоняют р-ритель; получают **IVб**, выход 1,5 *г*. В аналогичных условиях, при взаимодействии **VIв** с **V** получены **Iв**, **IIа** и **IIIа** и при взаимодействии **VIа** с **V** получены **Iб**, **IIа** и **IVа** (или смесь **IIIа** и **IVа**). При нагревании **VIв** с конц. HCl при ~100° выделен дихлоргидрат этилового эфира α-амино-β-диэтиламинопропионовой к-ты, т. пл. 122—125°. А. Травин



15366. Исследование в ряду пиррола. XXVIII. Получение дипиррилметилпироколлов. Каталитическое восстановление 3, 5, 4'-трикарбэтокси-4, 3', 5'-триметилпиррометена. Харелл, Корунн (Studies in the Pyrrole Series XXVIII (Preparation of dipyrrylmethylpyrocolls. Catalytic reduction of 3, 5,4'-tricarbethoxy-4,3',5'-trimethylpyrromethene.

Harrell Bryant, Corwin Alsoph H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3135—3140 (англ.)

Установлено, что 3, 5, 4′-трикарбэтокси-4, 3′, 5′-триметилпиррометен (I) при восстановлении с Pd в отсутствие к-ты дает смесь *цис*-и *транс*-1,6-диметил-2,7-дикарбэтокси-3,8-*бис*-(3,5-диметил-4-карбэтокси-2-пиррилметил)-5,10-диэтокси-5,10-диоксидипирролло-[a, d]-пиразина (II, III) (о механизме р-ции см. предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 16069). Синтезированы другими путями соединения, близкие по строению и свойствам II и III, которые присоединяют воду ковалентно к CO-группам пиразинового кольца и связывают ее физически внутри кристаллов благодаря геометрич. особенностям молекул, имеющих форму лодки, строение в-в подтверждается ИК-спектрами. 1 *г* I гидрируют в спирте в присутствии Pd/C, из фильтрата добавлением горячей воды выделяют 0,45 *г* III·$2H_2O$, т. пл. 145°; безводн. III, т. пл. 195—196,5° (бзл. и сушка в вакууме 160°, 15 мин.). Осадок (содержащий Pd/C) кипятят с 10 *мл* CH_3COOH (или диоксана) и выделяют 0,4 *г* II·$2H_2O$, т. пл. 234—236° (из диоксана + вода); II·4 H_2O, т. пл. 236—237°; II·$2C_2H_5OH$, т. пл. 237—238° (из сп.), который при сушке в вакууме (160°, 15 мин.) дает II, т. пл. 237—238,5°. Повышение конц-ии I увеличивает выход II и общий выход II и III. 5 *г* I в 75 *мл* спирта дают 0,8 *г* III+4,2 *г* II. При окислении Br_2 II и III превращаются в I. Восстановлением I (скелетный Ni, спирт) получают 3,5,4′-трикарбэтокси-4,3′, 5′-триметилпиррометан (IV), выход 70%, т. пл. 157—158°. 2 *г* 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррола и 2,85 *г* 2-хлорметил-3,5-дикарбэтокси-4-метилпиррола в 200 *мл* изооктана (кипячение 7 час.) дают IV, выход 95%. 917 *мг* 3,3′,5′-трикарбэтокси-4,4′-диметил-5-карбоксипиррометана, 0,1—0,3 *г* безводн. CH_3COONa, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час и получают 1,6-диметил-2,7-дикарбэтокси-3,8-*бис*-(3,5-дикарбэтокси-4-метил-2-пиррилметил)-5,5,10,10-тетраоксидипирроло-[*d*, *d*]-пиразин (V), выход 54%, т. пл. 203—204° (пентагидрат, моногидрат, безводн.; из водн. диоксана). К 0,8 *г* NaOH в 50 *мл* спирта добавляют 5 *г* 2-этоксиметил-3,5-дикарбэтокси-4-метилпиррола, кипятят 3 часа, выливают в 200 *мл* воды и добавкой к фильтрату 2 *мл* конц. HCl выделяют 2-этоксиметил-3-карбэтокси-4-метил-5-карбоксипиррол, выход 71%; т. пл. 147,5—149° (из разб. сп.), из которого безводн. CH_3COONa и $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 1 час) получают 1,6-диметил-2,7-дикарбэтокси-3,8-диэтоксиметилпироколл, выход 22%, т. пл. 158—159,5°. Последний (2,55 *г*) с 76 *мл* CH_3COOH и 4 *мл* 48%-ной водн. HBr (кипячение 30 мин.) превращают в 1,6-диметил-2,7-дикарбэтокси-3,8-дибромометилпироколл (VI), выход 85%, т. пл. 205,5—207° (из разб. диоксана). 2 *г* IV в 80 *мл* спирта, 15 *мл* воды и 5 *мл* 1,1 н. NaOH кипятят 5 час., выпаривают досуха, растворяют в 150 *мл* воды, фильтруют и подкисляют. Осадок кипятят с 225 *мл* ацетона, центрифугируют, добавлением воды к фильтрату осаждают 3,4′-дикарбэтокси-4,3′, 5′-триметил-5-карбоксипиррометан (VII), выход 50%, т. пл. 225—225,5° (из разб. сп.). 3,4′-дикарбэтокси-4′,3′,5′-триметил-5-карбоксипиррометана превращают (CH_3COONa, $(CH_3CO)_2O$) в дигидрат 1,6-диметил-2,7-дикарбэтокси-3,8-*бис*-(3,5-диметил-4-карбэтокси-2-пирроленилиденметил)-пироколла (VIII), выход 80%, т. пл. 266,5—268° (из диоксана-воды). 250 *мг* 1,6-диметил-2,7-дикарбэтокси-3,8-дибромметилпироколла (IX) и 1,0 *г* 2,4-диметил-3-карбэтоксипиролла (X) нагревают (106°, 3,5 мин.), растирают с эфиром, к р-ру осадка в 25 *мл* $CHCl_3$ добавляют 75 *мл* изооктана и охлаждают, получают моногидрат VIII, выход 79%, т. пл. 266—267° (из диоксана-воды.). IX и X, высушенные в вакууме (50°, 2 часа), при нагревании в сухом H_2 дают безводн. VIII, выход 72%, т. пл. 266,5—268° (из диоксана-сп.). Фильтрат от моногидрата VIII упаривают до 25 *мл* и получают 1,6-диметил-2,7-дикарбэтокси-3,8-*бис*-(3,5-диметил-4-карбэтокси-2-пиррилметил)-5,5,10,10-тетраоксидипирроло-[*a*, *d*]-пиразин, выход 21%, т. пл. 126,5—128° (из хлф.-изооктана).

Г. Челпанова

15367. Получение 5-оксииндолилуксусной кислоты. Азеро, Коло, Верчеллоне (Preparazione dell'acido 5-ossi-indolilacetico. Asero B., Colo V. A., Vercellone A.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 3, 219—220 (итал.; рез. англ.)

10 *г* 5-метоксииндолилацетонитрила гидролизуют кипячением (4 часа) с 50 *мл* 20%-ного NaOH и 100 *мл* спирта, получают 7 *г* 5-метоксииндолилуксусной к-ты (I), т. пл. 150—151° (из бзл.). 10 *г* I кипятят 12 час. с 25 *г* $AlCl_3$ в 150 *мл* C_6H_6, разлагают при 0° насыщ. водой эфиром и льдом, подкисляют разб. H_2SO_4, высаливают NaCl + $MgSO_4$ и извлекают эфиром 5 *г* 5-оксииндолилуксусной к-ты, т. пл. 160—162° (высаживание из CH_3OH посредством эф. и бзл.), R_f 0,6 (хроматография на бумаге, р-ритель бутанол, насыщ. 1 н. HCl).

Л. Яновская

15368. Попытки синтеза индолуксусной-2 кислоты. Мателль (Attempted syntheses of indole-2-acetic acid. Matell Magnus), Arkiv kemi, 1956, **10**, № 2, 179—181 (англ.)

Из индолкарбоновой-2 к-ты (I) синтезирован индол-2-диазокетон (II) в качестве возможного промежуточного в-ва для получения индолуксусной-2 к-ты (III). Обработка II спиртом и Ag_2O или $AgNO_3$ приводит к осмолению в-ва. Также неудачны были попытки получения III из 2-оксиметилиндола (IV) через хлорид и нитрил вследствие разложения IV под влиянием $SOCl_2$ или галоидных соединений P. 0,04 моля I (т. пл. 204—206°) и 0,06 моля $LiAlH_4$ в 240 *мл* абс. эфира кипятят 3 часа, разлагают 90 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и выделяют IV, выход 92,5%, т. пл. 73—75° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 0,02 моля неочищ. хлорангидрида I (Kermack W. и др., J. Chem. Soc., 1921, **119**, 1602) в 75 *мл* абс. эфира медленно прибавляют к р-ру 0,06 моля CH_2N_2 в 200 *мл* эфира, оставляют на 20 час. и отделяют II, выход 92%, т. разл. 150—175°. Из метилового эфира I и насыщ. при 0° р-ра NH_3 в спирте получают (закрытый сосуд, ~20°, 2 дня) амид I, т. пл. 232—234° (из HCOOH), который также образуется из хлорангидрида I и конц. NH_4OH.

Б. Дубинин

15369. Синтез некоторых индолилалкиламинов. Эймс, Боуман, Эванс, Джонс (The synthesis of some indolylalkylamines. Ames D. E., Bowman R. E., Evans D. D., Jones W. A.), J. Chem. Soc., 1956, July, 1984-1989 (англ.)

Восстановлением $LiAlH_4$ 3-бензилоксикарбониламиноацетил-(I) или 3-(N-бензилоксикарбонилсаркозил)-(II)-индолов, синтезированных взаимодействием N-бензилоксикарбонилглицил-(III) или N-бензилоксикарбонилсаркозил-(IV) хлоридов с индолилмагнийбромидом (V), получены 3-(2-бензилоксикарбониламино-1-оксиэтил)-(VI) и 3-(2-N-бензилоксикарбонил-N-метиламино-1-оксиэтил)-(VII)-индолы, превращенные гидрогенолизом над Pd/C в очень нестойкие аналоги серотонина: 3-(1-окси-2-аминоэтил)-(VIII) и 3-(1-окси-2-метиламиноэтил)-(IX)-индолы, выделенные в виде пикратов. Аналогичной последовательностью р-ций из 5-бензилоксииндола (X) синтезированы 5-бензилокси-3-бензилоксикарбониламиноацетилиндол (XI) и некристаллизующиеся 5-бензилокси-3-(2-бензилоксикарбониламино-1-оксиэтил)-(XII) и 3-(1-окси-2-аминоэтил)-5-окси-(XIII)-индолы. При р-ции (индолил-3)-магний-йодида (XIV) с бензамидоацетальдегидом (XV) вместо ожидаемого (2-бензиламино-1-окси)-этилиндола получен 1-бензамидо-2,2-ди-(индолил-3)-этан (XVI). Р-цией

V с хлорангидридом (XVII) хлоруксусной к-ты (XVIII) получен 1,3-ди-(хлорацетил)-индол (XIX), превращающийся при действии $NH(CH_3)_2$ в 3-хлорацетилиндол (XX), восстановленный в спирте в присутствии $N(C_2H_5)_3$ над Pd/C в 3-ацетилиндол (XXI), т. пл. 188—190° (из сп.). XIX образует при кипячении с спирт. р-ром $NH(CH_3)_2$ 3-диметиламиноацетилиндол (XXII), не восстанавливающийся $LiBH_4$. Попутно 3-формил-, 1-ацетил-3-формил-, 1-метил-3-формил-(XXIII)-индолы и XXI восстановлены $LiBH_4$ аналогично I и II в 3-оксиметил-(т. пл. 89—91°), 1-ацетил-3-оксиметил-(т. пл. 137—139°) (из бзл.-этилацетата), 1-метил-3-оксиметил-(XXIV) (т. кип. 150—160°/2 *мм*) и 3-(1-оксиэтил)-индол, причем при восстановлении XXIII одновременно с XXIV образуется ди-(1-метилиндолил-3)-метан, т. пл. 105—109° (из CH_3OH), а при восстановлении XXI значительная часть исходного кетона возвращается неизмененной, при повышении же т-ры р-ции до кипения образуется 3-этилиндол, т. кип. 128—129°/5 *мм*, т. пл. 33—35°. 10 *г* N-бензилоксикарбонилглицина в 0,1 *л* эфира и 15 *г* оксалилхлорида (XXV) оставляют на 2 дня при 20°, затем вливают в 250 *мл* C_6H_6, упаривают досуха при $< 30°$, полученный II смешивают с эфиром и приливают при 0° к р-ру V (из 5,9 *г* индола (XXVI) и 1 *л* эфира), через 0,5 часа добавляют 0,3 *л* насыщ. р-ра NH_4Cl и получают I, выход 3,9 *г*, т. пл. 227—230° (из сп.). К 5 *г* I в 40 *мл* тетрагидрофурана добавляют 1 *г* $LiBH_4$, смесь оставляют на 2 часа при 20°, приливают р-р NH_4Cl и извлекают этилацетатом VI, выход 4,1 *г*, т. пл. 116—117° (из бзл.). 6,3 *г* VI в 80 *мл* спирта гидрируют над 1 *г* 5%-ного Pd/C, р-р концентрируют, приливают 3,5 *г* пикриновой к-ты в 40 *мл* водн. CH_3OH (1 : 2) и получают пикрат VIII, выход 5,6 *г*, т. разл. 100°. К 430 *г* кипящего бензилметиламина добавляют в течение 1 часа 216 *г* этилового эфира XVIII, кипятят 0,5 часа, перегоняют и получают этиловый эфир N-бензил-N-метиламиноуксусной к-ты, выход 306 *г*, т. кип. 103—108°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4999, который растворяют в 0,4 *л* спирта, добавляют 0,4 *л* 5 н. р-ра NaOH, кипятят 6 час., приливают 0,4 *л* воды, отгоняют спирт, приливают р-р HCl до pH 6,5, упаривают досуха и извлекают смесью $CHCl_3$-спирт (2 : 1) N-бензилсаркозин, выход 197 *г*, т. пл. 190—191° (из хлф.), 36 *г* которого в 0,3 *л* спирта и 0,1 *л* воды гидрируют над 2 *г* 5%-ного Pd/C и получают саркозин (XXVII), выход 16,9 *г*, т. пл. 198—204° (разл.). К 14,2 *г* XXVII в 80 *мл* 2 н. р-ра NaOH добавляют 27 *г* $ClCOOCH_2C_6H_5$ и 80 *мл* 2 н. р-ра NaOH, размешивают 30 мин., подкисляют конц. HCl, извлекают этилацетатом, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 0,1 *л* эфира, добавляют 25 *г* XXV и из образующегося (см. выше) IV и V (из 17,6 *г* XXVI и 1 *л* эф.) получают II, выход 3,8 *г*, т. пл. 164—166° (из этилацетата). 2,5 *г* II восстанавливают $LiBH_4$ и получают VII, выход 1,9 *г*, т. пл. 105—106° (из бзл.), превращенный в IX, пикрат, т. разл. ~ 90° (из водн. CH_3OH). К эфир. р-ру C_2H_5MgBr (из 1,2 *г* Mg) добавляют при 0° 11 *г* X, размешивают 15 мин., добавляют III (из 10,5 *г* к-ты), кипятят 1 час, приливают р-р NH_4Cl и извлекают этилацетатом XI, выход 2,1 *г*, т. пл. 181—183° (из этилацетата). Р-р XII (из 4,4 *г* XI) в 60 *мл* спирта гидрируют над 2 *г* Pd/C и получают XIII, выход 1,3 *г*, т. разл. ~ 110°. К взвеси 4,1 *г* XV в 25 *мл* эфира приливают эфир. р-р 1 моля XIV, размешивают 5 час., разлагают комплекс р-ром NH_4Cl и извлекают эфиром XVI, т. пл. 187—190°. К эфир. р-ру V (из 23,4 *г* XXVI и 1 *л* эфира) добавляют при 0° 15 *мл* XVII в 0,1 *л* эфира, размешивают 30 мин., приливают 0,8 *л* насыщ. р-ра NH_4Cl и отделяют XIX, выход 12,3 *г*, т. пл. 175—176° (из CH_3OH-этилацетата). 0,5 *г* XIX в 5 *мл* спирта встряхивают 1,5 часа с 1 *мл* 33%-ного спирт. р-ра $NH(CH_3)_2$ и отделяют XX, выход 0,3 *г*, т. пл. 230—232° (из сп.). 16,5 *г* XIX, 0,1 *л* 2-метоксиэтанола (XXVIII) и 0,1 *л* 33%-ного спирт. р-ра $NH(CH_3)_2$ кипятят 2 часа и получают XXII, выход 9,2 *г*, т. пл. 209—211° (из сп.-XXVI); йодметилат, т. пл. 222—224° (разл., из XXVIII); пикрат, т. пл. 182—184° (из сп.). Д. Витковский

15370. Синтез 4,5-нафтоиндолуксусной-3 кислоты. Финстерле (Sintesi dell'acido 4—5-naftoindol-3-acetico. Finsterle O.), Farmaco Ed. scient., 1955, 10, № 7, 432—437 (итал.)

Синтезирована 4,5-нафтоиндолуксусная-3 к-та (I). Из β-антраценамина (II) был получен хлористый β-антрацендиазоний (III), который восстановлен $SnCl_2$ в β-антраценгидразин (IV). Действием IV на янтарный полуальдегид (V) получен соответствующий гидразон (VI), который затем превращен в этиловый эфир I (VII). Ему отвечает по теоретич. соображениям ангулярная, а не линейная ф-ла, т. е. циклизация происходит не в β-, а в α-положении. К охлажд. суспензии хлоргидрата, полученного из 3 *г* II в 50 *мл* 20%-ной HCl, прибавляют по каплям при сильном размешивании р-р $NaNO_2$ в миним. H_2O. Для восстановления III профильтрованный р-р прибавляют по каплям к охлажд. р-ру 10 *г* $SnCl_2$ в конц. HCl, размешивают еще 2 часа. Отфильтрованный и промытый разб. HCl продукт содержит Sn и получить в чистом виде ни IV, ни его хлоргидрат (VIII) не удалось. VIII не плавится при 300°. Для синтеза VI неочищ. VIII, полученный из 3 *г* II, суспендируют в 100 *мл* 10%-ной CH_3COOH и вливают в спиртово-водн. р-р 3 *г* V, pH р-ра доводят до конц. HCl. При нагревании на водяной бане 45 мин. осаждается неочищ. VI. 3 *г* VI кипятят 12 час. в атмосфере азота в 40 *мл* абс. спирта, содержащего 10% H_3PO_4. По охлаждении профильтрованную жидкость вливают в ледяную воду. Извлекают эфиром; перегонкой остатка в вакууме при 0,001 *мм* получают в интервале 210—220° 0,2 *г* смеси II и VII, разделяемую кристаллизацией. Получен VII, т. пл. 176—177°, и в-во с т. пл. 189—191°. Р. Фраткин

15371. Опыты по получению индолкарбазолов. Часть VIII. Получение 1-метилиндоло-(2′, 3′; 2,3)-карбазола. Суинделс, Томлинсон (Experiments on the preparation of indolocarbazoles. Part VIII. The preparation of 1-methylindolo (2′ : 3′—2 : 3) carbazole. Swindells Margaret L., Tomlinson Muriel L.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1135—1138 (англ.)

Конденсацией 7-амино-9-ацетил-1, 2, 3, 4, 10, 11-гексагидро-8-метилкарбазола (I) и 7-N-ацетил-I (II) с 2-оксициклогексаноном (III) синтезированы соответственно 1, 2, 3, 4, 10, 11-гексагидро-8-метил-7-(оксоциклогексил-(2′))-аминокарбазол (IV) и 9-ацетил-5,6, 7, 8, 12, 13, 4′, 5′, 6′, 7′-декагидро-1-метилиндоло-(2′, 3′; 2,3)-карбазол (V). Из IV и V (дегидратацией и дегидрированием в первом случае, деацетилированием и дегидрированием во втором случае) получен 1-метилиндоло-(2′,3′; 2,3)-карбазол (VI). К р-ру C_2H_5MgBr, приготовленному из 0,8 *г* Mg, 4,7 *г* C_2H_5Br и 100 *мл* эфира, постепенно прибавляют р-р 5,8 *г* 8-хлор-1,2, 3,4-тетрагидрокарбазола (VII) в эфире, кипятят 5 мин., обрабатывают р-ром 2,7 *г* CH_3COCl в эфире и через 1 час прибавляют разб. H_2SO_4; из эфирного р-ра, наряду с VII, получают 9-ацетил-VII (VIII), выход незначительный, т. кип. 155—165°/0,1 *мм*, т. пл. 88° (из CH_3OH). Опыты нитрования VIII не привели к положительному результату. Смесь 86 *г* 1,2,3,4-тетрагидро-8-метилкарбазола, 160 *мл* HCl (к-ты), 160 *мл* спирта и 160 *г* Sn нагревают при ~ 100° 4—5 час., декантируют, упаривают, остаток обрабатывают 800 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и отгоняют с паром, получают 1,2, 3,4,10,11-гексагидро-8-метилкарбазол (IX), выход

50 *г*, т. пл. 48° (из 75%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 216° (из разб. HCl). Ацетилированием ($(CH_3CO)_2O$, 100°, 10 мин.) и бензоилированием (по Шоттен-Бауману) из **IX** получены соответственно 9-ацетил-**IX**, т. пл. 89° (из сп.), и 9-бензоил-**IX**, т. пл. 114° (из сп.). Аналогично указанному для **IX**, из **VII** (24 *г*) получают 8-хлор-1,2,3,4,10,11-гексагидрокарбазол (**X**), выход 2 *г*; хлоргидрат, т. пл. 199—206° (разл.; из разб. HCl); пикрат, т. пл. 144° (из сп.); 9-ацетил-**X**, т. пл. 78,5—79,5° (из 70%-ного сп.). К охлажд. до 3° р-ру 10,8 *г* **IX** в 100 *мл* H_2SO_4 прибавляют 5,8 *г* KNO_3, через 15 мин. выливают на лед, нейтрализуют при 0° NH_4OH и извлекают эфиром; получают 7-нитро-**IX** (**XI**), выход 9,6 *г*, т. пл. 71,5—72,5° (из 75%-ного сп.); 9-ацетил-**XI** (**XII**), т. пл. 178—179° (из 50%-ного сп.). Аналогично получен 7-нитро-**X**, т. пл. 158—159° (из 75%-ного сп.). Р-р 1,5 *г* **XI** в 75 *мл* CH_3OH гидрируют над 0,01 *г* Pt (из PtO_2), получают **I**, т. кип. 100—120°, т. пл. 125—135° (разл.; из бзн.). При обработке **I** $(CH_3CO)_2O$ (100°, 10 мин.) получают **II**, т. пл. 203—204°. **II** синтезирован также ацетилированием полученного при каталитич. гидрировании **XII** амина. Смесь 1,5 *г* **II** и 0,7 *г* **III** нагревают при 120—130° до прекращения выделения воды, прибавляют 1 каплю HCl (к-ты), поднимают т-ру до 135—145° и по охлаждении обрабатывают 40—50 *мл* спирта; получают **V**, выход 1,3 *г*, т. пл. 284—285° (из 90%-ной CH_3COOH). Смесь 0,5 *г* **V**, 10 *мл* H_2SO_4 и 10 *мл* воды кипятят 20 мин., нейтрализуют по охлаждении NH_4OH, получают 0,4 *г* деацетилированного **V** (**XIII**), который в неочищ. виде нагревают 1,5 часа при 320—330° в атмосфере CO_2 с 0,4 *г* 10%-ного Pd/C, извлекают 50 *мл* ацетона и экстракт разбавляют водой, получают **VI**, т. пл. 278—280° (сублимация в вакууме и кристаллизация из бзл.). Аналогично указанному для **V**, из 0,7 *г* **I** и 0,4 *г* **III** получают **IV**, т. пл. 290—300° (разл.; из 90%-ной CH_3COOH). Последний дегидратируют нагреванием и полученный таким образом **XIII** превращают с Pd/C в **VI**. Часть VII см. РЖХим, 1956, 3920. А. Травин

15372. Некоторые новые вещества анальгетического и спазмолитического действия. Эрхарт (Some new analgesics and antispasmodics. Ehrhart Gustav.), Bull. Narcotics, 1956, **8**, № 1, 28—32 (англ.)

Обзор, охватывающий данные о производных 4-фенилпиперидина типа лидола и о производных дифенилметана типа фенадона. Библ. 7 назв. Я. Комиссаров

15373. Синтез 3-винилпиперидина. Яхонтов Л. Н., Рубцов М. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 2040—2042

3-винилпиперидин (**I**) синтезирован взаимодействием хлоргидрата 3-(α-хлорэтил)-пиридина (**II**) (приготовленного из 3-ацетилпиридина) с $HN(C_2H_5)_2$, каталитич. гидрированием полученного 3-(α-диэтиламиноэтил)-пиридина (**III**) в хлоргидрат 3-(α-диэтиламиноэтил)-пиперидин (**IV**), бензоильное производное (**V**) которого в виде четвертичной соли расщеплением по Гофману превращено в **I**. Строение **I** доказано окислением в нипектоновую к-ту (**VI**). Аналогично **I** может быть получен гомомерохинен. Смесь 3 *г* **II** и 20 *г* $HN(C_2H_5)_2$ нагревают 10 час. при 120° в запаянной трубке, обрабатывают 10 *мл* 50%-ного р-ра K_2CO_3, извлекают эфиром и после удаления эфира и избытка $HN(C_2H_5)_2$ получают **III**, выход 87%, т. кип. 106—107°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5017; дихлоргидрат, т. пл. 209—210°. Р-р 4,93 *г* дихлоргидрата **III** в 75 *мл* спирта гидрируют в присутствии Pt (из 0,2 *г* PtO_2), получают 4,99 *г* **IV**, т. пл. 118—119°. К смеси 5 *г* **IV**, 1,1 *г* Na_2CO_3, 5,5 *г* CH_3COONa и 20 *мл* воды прибавляют 3,4 *г* C_6H_5COCl при 18—20°, через 5 час. приливают 20 *мл* 50%-ного р-ра K_2CO_3, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **V** с выходом 73%, т. кип. 169—171°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5132. Йодметилат **V** получают кипячением 36 час. **V** и CH_3J в безводн. толуоле, т. пл. 121—122°. К р-ру 1,7 *г* йодметилата **V** в 10 *мл* воды прибавляют 10 *мл* 50%-ного р-ра KOH, кипятят 1 час, амин отгоняют с водой и извлекают эфиром, получают 0,3 *г* **I**, т. кип. 150—155°, $n^{20}D$ 1,4738; пикрат, т. пл. 161—163° (из сп.). 0,2 *г* **I** окисляют 0,8 *г* $KMnO_4$ в 30 *мл* воды, поддерживая слабокислую р-цию, и получают 0,1 *г* хлоргидрата **VI**, т. пл. 239—240°. Н. Широкова

15374. Получение диастереоизомерных 1-метил-2-(β-фенил-β-оксиэтил)-пиперидинов. Лукеш, Коварж, Блага (Příprava diastereomerních 1-methyl-2-(β-fenyl-β-hydroxyethyl)-piperidinů. Lukeš Rudolf, Kovář Jan, Bláha Karel), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 264—271 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1475—1484 (нем.; рез. русск.)

При восстановлении посредством $LiAlH_4$ или каталитич. гидрировании 1-метил-2-фенацилпиперидина (**I**) образуются оба стереоизомера 1-метил-2-(β-фенил-β-оксиэтил)-пиперидина: DL-седамин (**II**) и DL-аллоседамин (**III**) в различных отношениях. **II** и **III** охарактеризованы 2 рядами производных. Стереоизомерность **II** и **III** подтверждена окислением обоих в-в (CrO_3; CH_3COOH, 70°) с образованием одного и того же **I**; изомеризацией **II** в **III** и обратно под действием амилата Na (кипячение в амиловом спирте); образованием при кипячении **II** и **III** с 6,6 н. HCl 1-фенил-2-(N-метил-2′пиперидил)-этилена (?), пикрат, т. пл. 167—168° (из водн. сп.). На основании конформационного анализа предложены конфигурации для **II** и **III**. Конденсацией α-пиколина с $C_6H_5COOC_2H_5$ в жидком NH_3 в присутствии NH_2 получен (см. Howton D. R., Golding D. R. V., J. Organ. Chem., 1950, **15**, 1) 2-фенацилпиридин (**IV**), выход 50—53%, т. кип. 151—153°/0,3 *мм*; бромгидрат, т. пл. 157—158°; бромметилат (**V**), выход 57%, т. пл. 207—210°; при стоянии в течение недели 61,2 *г* **IV** с 52 *г* CH_3J в 75 *мл* CH_3OH при ~20° получен йодметилат (**VI**), выход 57%, т. пл. 194° (из смеси вода-CH_3OH; 1 : 1); из **IV** (из 89 *г* **IV**·HBr) и 65 *г* метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты в 100 *мл* C_6H_6 получен (см. Marion L., Lavigne R., Lemay L., Can. J. Research, 1951, **B29**, 347) *п*-толуолсульфометилат (**VII**), выход 87%, т. пл. 149,5—150,5°. **I** получен: а) кипячением 12,3 *г* **VI** в 170 *мл* смеси вода-CH_3OH (2 : 1) со скелетным Ni в течение 4 час. (0,1 *г* PtO_2) в небольшом кол-ве CH_3OH, гидрированием фильтрата при 20°/935 *мм*, выпариванием катализата досуха в вакууме, растворением остатка в воде, выделением основания после промывания эфиром, щелочью, экстрагированием и фракционированием, выход 48%, т. кип. 111°/0,13 *мм*, одновременно получено 8% **II**, т. кип. 124°/0,13 *мм*, т. пл. 88—89° (из петр. эф.), содержит по данным хроматографии на бумаге примесь **III**; б) гидрированием 33,4 *г* **VII** при 18°/950 *мм* в 100 *мл* CH_3OH на 0,2 *г* PtO_2 получен *п*-толуолсульфонат **I**, выход 80%, т. пл. 120—121° (из ацетона); к 15,7 *г* *п*-толуолсульфоната в 25 *мл* воды добавили р-р 2 *г* NaOH в 20 *мл* воды, извлекли эфиром и разгонкой выделили **I**, выход 84%, т. кип. 115—115,5°/0,2 *мм*; одновременно получен **II**, т. кип. 122°/0,3 *мм*; гидрированием **V** (см. ссылку выше, Howton D. R. и др.) получен бромгидрат **I**, выход 80%, т. пл. 148—149° (испр.); пикрат **I**, т. пл. 155—156° (из воды); рейнекат **I**; тригидрат, т. пл. 129—131° (из водн. ацетона); оксим **I**, т. пл. 123° (из водн. сп.). 5 *г* **I** (из 7 *г* **I**·HBr) в 10 *мл* эфира прибавили по каплям к 0,35 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* эфира, на другой день разложили 0,4 *мл* воды, 0,3 *мл* 20%-ного NaOH и 1,4 *мл* воды

профильтровали, осадок промыли эфиром и C_6H_6, соединенные органич. р-ры упарили в вакууме, систематич. кристаллизацией из петр. эфира выделили **II**, выход 2,95 *г*, т. пл. 88,5—89° (испр.). Хроматографированием маточного р-ра на нейтр. Al_2O_3 (активность II, р-ритель: петр. эф.) выделили: 0,21 *г* **III** (вымыт бзл.), т. пл. 65—66°, и 0,13 *г* **II** (вымыт CH_3OH). Гидрированием (10 час., 1000 *мм*) 0,6 *г* **I** в 35 *мл* CH_3OH на 5 *г* скелетного Ni и кристаллизацией из петр. эфира получен **II**, выход 75%. Точной нетр-цией 7,2 *г* **I** 0,25 н. HCl получен р-р **I**·HCl, гидрирование его на 7,5 *г* скелетного Ni (22°, 950 *мм*) дало после подщелачивания NaOH, экстрагирования эфиром, отгонки и кристаллизации остатка из петр. эфира **III**, выход 1,4 *г*; хроматографированием маточных р-ров на Al_2O_3 (Al_2O_3 прокаливали 4 часа при 400°) выделены 2,6 *г* **III** (вымыт смесью бзл.-хлф.; 1 : 1); 0,9 *г* **II** (вымыт смесью хлф.-сп.; 10%). Аналогичные результаты дало гидрирование **I** в 2 н. HCl. Получены хлоргидрат II, т. пл. 178—179° (из смеси CH_3OH-эф.); бромгидрат II, т. пл. 144—145° (из смеси ацетон-эф.); рейнекат II, т. пл. 159—160° (из водн. ацетона); хлоргидрат ацетил-DL-седамина, полугидрат, т. пл. 176—176,5° (из смеси эф.-ацетон); ацетил-DL-седамин, т. кип. 143°/0,3 *мм*; хлоргидрат-DL-бензоил-DL-седамина, т. пл. 173—175° (из смеси ацетон-эф.); стифнат бензоил-DL-седамина, т. пл. 179—180° (из сп.). Хлоргидрат n-нитробензоил-DL-седамина, т. пл. 207—209° (из ацетона). Пикрат *n*-нитробензоил-DL-седамина, т. пл. 189—190° (из сп.). **III**: рейнекат, т. пл. 174—175° (из водн. ацетона); хлоргидрат ацетил-DL-аллоседамина, полугидрат, т. пл. 153—154° (из смеси эф.-ацетон); бромгидрат ацетил-DL-аллоседамина, т. пл. 145° (из эф. и ацетона); хлоргидрат DL-бензоилаллоседамина, т. пл. 103—105° (из смеси ацетон-эф.).

Karel Hejno

15375. Пиридинальдегиды. Фельдер, Питре (Piridinaldeidi. Felder Ernst, Pitré David e), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 5—7, 386—391 (итал.)

Каталитическим восстановлением 3-циан-(**I**), 4-цианпиридина (**II**) и 6-метил-3-цианпиридина (**III**) в присутствии скелетного Ni и семикарбазида (**IV**) получены соответственно семикарбазоны никотинового альдегида (**V**), 4-пиридинальдегида (**VI**) и 6-метил-3-пиридинальдегида (**VII**). Кислотным гидролизом **V**—**VII** в присутствии *м*-нитробензальдегида (**VIII**) приготовлены соответствующие альдегиды. 31,2 *г* **I** в 295 *мл* спирта восстанавливают (1 час) при обычной т-ре и давлении в присутствии 2 *г* скелетного Ni, 36,2 *г* хлоргидрата **IV** и 44 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 70 *мл* воды, фильтруют, упаривают до 50 *мл*, выделяют **V**, выход 82,5%. Аналогично при восстановлении **II** и **III** получают соответственно **VI** и **VII** с выходами 54,5 и 67%. К 49,2 *г* **V** в 900 *мл* воды и 70 *мл* 34%-ной HCl при 70° добавляют 45,3 *г* **VIII**, нагревают 1 час при 75—78°, фильтруют, упаривают в вакууме до 250 *мл*, нейтрализуют посредством $NaHCO_3$, извлекают CH_2Cl_2 (3 часа), разгонкой выделяют 3-пиридинальдегид (**IX**), выход 86—87%, 21,4 *г* **IX**, 90 *мл* ортомуравьиного эфира в 150 *мл* абс. спирта и 0,5 *г* NH_4Cl кипятят 24 часа, при разгонке получают диэтилацеталь **IX** с выходом 83,5%. Аналогично **IX** из **VI** выделяют 4-пиридинальдегид с выходом 58%, а из **VII** получают 6-метил-3-пиридинальдегид с выходом 72,5%.

Л. Яновская

15376. Амид дигидро-N-метилцианникотиновой кислоты и амид N-метил-1,4,5, 6-тетрагидроникотиновой кислоты. Марти, Висконтини, Каррер (Dyhydro-N-methyl-cyan-nicotinsäureamid und N-Methyl-1,4,5,6-tetrahydro-nicotinsäureamid. Marti M., Viscontini M., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1451—1454 (нем.)

Взаимодействие йодметилата амида никотиновой к-ты с KCN приводит к нитрилу (**I**) (т. разл. >125°), являющемуся амидом 1,6- или 1,4-, а не 1,2-дигидро-1-метилникотиновой к-ты, как полагали ранее (Colowick и др., J. biol. Chem., 1951, **191**, 447). Это подтверждается гидрированием **I** над скелетным Ni (сп., 50°, 80 *ат*, 6 час.) до амида N-метил-1,4,5,6-тетрагидроникотиновой к-ты (**II**), т. пл. 122° (из этилацетата); пикрат, т. пл. 156° (из сп.). Строение **II** подтверждено сравнением его УФ-спектра со спектрами амида N-метил-1, 2, 5, 6-тетрагидроникотиновой к-ты и этилового эфира β-диэтиламинокротоновой к-ты. Приведены кривые УФ-спектров **I** и **II**.

В. Зарецкий

15377. Некоторые β-хлорэтильные и этилениминные производные пиридина. Михайлов Б. М., Козминская Т. К., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 2042—2046

Конденсацией 2,6-диметил-3,5-ди-(хлорметил)-пиридина (**I**) с ди-(β-хлорэтил)-амином (**II**) или этиленимином (**III**) синтезированы 3,5-ди-(*бис*-(β-хлорэтил)-аминометил)-(**IV**) и 3,5-ди-(этилениминометил)-(**V**)-2,6-диметилпиридины; взаимодействием хлорангидридов (**а**) никотиновой (**VI**) или изоникотиновой (**VII**) к-т и **II** получены *бис*-(β-хлорэтил)-амиды **VI** (**VIб**) и **VII** (**VIIб**); диэтиловый эфир (**VIIIа**) 2,6-диметилпиридиндикарбоновой-3,5 к-ты (**VIII**) конденсирован с этаноламином (**IX**) в ди-β-оксиэтиламид **VIII** (**VIIIб**), превращенный действием $SOCl_2$ в ди-β-хлорэтиламид **VIII** (**VIIIв**). **I** получен восстановлением **VIIIа** $LiAlH_4$ в 2,6-диметил-3,5-ди-(оксиметил)-пиридин (**X**) и хлорированием последнего $SOCl_2$. Смесь **VIIIа** и $LiAlH_4$ нагревают 2 часа, оставляют на 12 час., разлагают небольшим кол-вом воды и получают **X**, выход 79%, т. пл. 141—142° (из воды). 1,5 *г* **X** и 6 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1,5 часа, отгоняют $SOCl_2$, остаток растворяют в воде, р-р подщелачивают содой и извлекают эфиром **I**, выход 86,2%, т. пл. 107—108,5° (из петр. эф.). Смесь 2 *г* **I** в 5 *мл* C_6H_6, бензольно-хлороформного р-ра **II** (из 8 *г* хлоргидрата **II** (**IIа**)) и 2 капель пиридина кипятят 60 час., фильтруют, отгоняют р-ритель и из остатка извлекают петр. эфиром **IV**, выход 22%, т. пл. 99—100° (из эф.). 5,1 *мл* **III** в 35 *мл* эфира и 3 *г* $NaNH_2$ перемешивают 1 час. при 20°, затем 1 час. при 26—30°, охлаждают до—10°, постепенно приливают эфирный р-р 4,75 *г* **I**, перемешивают 0,5 часа при 0° и получают (см. IV) **V**, выход 31%, т. пл. 71—72° (из эф.). К хлоргидрату **VIIа** (из 9,5 *г* **VII**) в 15 *мл* C_6H_6 приливают р-р **II** (из 13 *г* **IIа**) в C_6H_6-$CHCl_3$, смесь кипятят 3 часа и получают **VIIб**, выход 90%, т. пл. 95—97° (из сп.); аналогично из **VIа** получают **VIб**, выход 64%, т. пл. 62—64° (из бзл.-петр. эф.). 20 *г* **VIIIа**, 25 *мл* **IX** и 2—3 капли пиридина нагревают 3 часа при 180° и отделяют **VIIIб**, выход 86%, т. пл. 189—190° (из сп.). К 10,5 *г* **VIIIб** в 35 *мл* $CHCl_3$ приливают при 0° 6 *мл* $SOCl_2$ в 20 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 12 час., нагревают 2 часа при 100° и получают хлоргидрат **VIIIв**, выход 85%, т. пл. 227—229° (из сп.); **VIIIв**, т. пл. 178—179° (из ацетона-сп.).

Д. Витковский

15378. Гексаметилен-1,6-ди-*трет*-амины, в которых часть цепи из 6-атомов углерода является также частью шестичленного кольца. Мак-Миллан, Кан, Мак-Миллан, Кинг (Hexamethylene-1,6-*bis-t*-amines in which part of the six carbon chain is also part of a sixmembered ring. McMillan Freeman H., Kun Kenneth A., McMillan Carol B., King John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4077—4081 (англ.)

Синтезирован ряд гексаметилен-1,6-ди-*трет*-аминов, у которых часть гексаметиленовой цепи входит в состав шестичленного кольца (ср. РЖХим, 1955, 28944); напр., дихлоргидраты (ДХ) 1-метил-4-(γ-диметиламинопропил)-

пиперидина (I), 1-диметиламино-4-(β-диметиламиноэтил)-циклогексана (II) и 1,4-*бис*-(диметиламинометил)-бензола (III). При испытании (на анестезированных кошках) только I и III показали гипотенсивную и ганглиоблокирующую активности, подобную хлористому гексаметонию. Из 1 моля (γ-оксипропил)-пиридина (IV) и 1,3 моля CH_3Br в 1,2 *л* ацетона (30°, 12 час.) получают бромметилат, выход 85%, т. пл. 78—80° (из сп.-ацетона), который при гидрировании над Pt (из PtO_2) в спирте (60°, 56 *ат*) дает бромгидрат 1-метил-4-(γ-оксипропил)-пиперидина, выход 84%, т. пл. 117—118° (из сп. -ацетона, 1:3). Последний с помощью $SOCl_2$ (Ruddy A. W., Bishop H. W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1919) переведен в хлоргидрат 1-метил-4-(γ-хлорпропил)-пиперидина, который с $(CH_3)_2NH$ (5 молей) в спирте в закрытом сосуде (82°, 1,5 часа) дает ДХ I (не вполне чистый), выход 29%. Это в-во получено также следующим путем: β-(4-пиридил)-пропионовую к-ту (из IV и $KMnO_4$ в разб. H_2SO_4 при 50—80°, выход 61%, т. пл. 221—224°) в небольшом избытке 25%-ного водн. р-ра $(CH_2)_2NH$ упаривают до удаления почти всей воды, затем при 210° пропускают 14 час. ток $(CH_3)_2NH$, обрабатывают C_6H_6 и из фильтрата выделяют амид N,N-диметил-β-(4-пиридил)-пропионовой к-ты (V), выход 39%, т. кип. 143,5—145°/0,35 *мм*. Из 21,5 *г* V, 24 *г* CH_3Br в 80 *мл* ацетона (закрытый сосуд) через несколько часов получают бромметилат V, выход 46%, т. пл. 113,5—115,5° (из ацетона+сп.), который при гидрировании (~20°, 760 *мм*) в воде дает бромгидрат 1-метил-4-(β-диметилкарбамидоэтил)-пиперидина (VI), выход 75%, т. пл. 134—135° (из ацетона). Из 0,05 моля $LiAlH_4$, 100 *мл* абс. эфира и основания VI (из 0,029 моля VI и K_2CO_3) в 25 *мл* абс. C_6H_6 выделяют ДХ I, выход 20%, т. пл. 254—255° (разл.; из ацетона-сп.). 181 *г* *n*-нитрофенилуксусной к-ты в 300 *г* $SOCl_2$ кипятят 2 часа, отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме, к остатку в 200 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям (< 10°) р-р 100 *г* $(CH_3)_2NH$ в 500 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час и получают N,N-диметил-*n*-нитрофенилацетамид (VII), выход 42%, т. пл. 88—90° (из бзл.), который при гидрировании (PtO_2 в сп., 25°) дает *n*-аминофенилацетилдиметиламин, выход 81%, т. пл. 98—100° (из бзл.). 0,18 моля этого амина при охлаждении прибавляют к смеси Pt (из 0,5 *г* PtO_2), 0,18 моля конц. HCl, 0,18 моля 40%-ного CH_2O в 100 *мл* спирта, гидрируют (25°, 3 *ат*), фильтрат упаривают сильно подщелачивают, экстрагируют C_6H_6 и вытяжку нагревают (~100°, 15 мин.) с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и выделяют N, N, N′,N′-тетраметил-*n*-аминофенилацетамид, выход 81%, т. кип. 125—130°/0,1 *мм*, т. пл. 78—79°, который при восстановлении $LiAlH_4$ в эфире (прибавление 30 мин. и кипячение 30 мин.) дает N, N, N′, N′-тетраметил-*n*-(β-аминоэтил)-анилин, выход 94%, т. кип. 72—75°/0,05 *мм*; ДХ (в абс. сп. + конц. HCl), выход 85%, т. пл. 227—228° (из абс. сп.). При гидрировании этого ДХ (PtO_2, лед. CH_3COOH, 25°, 48 час.) получают ДХ II, выход 68%, т. пл. 280° (разл.; из сп.). III (см. Fusco R. и др., Gazz. chim. ital., 1948, **78**, 951) дает ДХ, выход 82%, т. пл. 295°. Аналогично получению VII β-(*n*-нитрофенил)-пропионовая к-та превращена в амид N,N-диметил-β-(*n*-нитрофенил)-пропионовой к-ты, выход 56%, т. пл. 63,5—64,5° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1). 0,2 моля *цис*-(или *транс*) дихлорангидрида циклогександикарбоновой-1,4 к-ты в 100 *мл* C_6H_6 медленно прибавляют (< 20°) к р-ру 1,3 моля $(CH_3)_2NH$ в 300 *мл* абс. C_6H_6, нагревают до кипения и из фильтрата выделяется *цис* (или *транс*)-1,4-*бис*-(диметилкарбамидо)-циклогексан, выход 33 и 28%, т. пл. 123—123,5° и 201° (из бзл.) соответственно. При восстановлении амидов $LiAlH_4$ получены *цис*-(т. кип. 58°/0,05 *мм*; ДХ, т. пл. 290°) и *транс*-1,4-*бис*-(диметиламинометил)-циклогексан, выход 57%, т. кип. 62°/0,03 *мм*, т. пл. 35°; ДХ, выход 37%, т. пл. 309—310° (разл.). Аналогично из гомоизофталевой к-ты, через дихлорангидрид, получен *бис*-(диметиламид) к-ты, выход 65%, т. кип. 170—175°/0,1 *мм*, т. пл. 88—90°, и из него 1-(диметиламинометил)-3-(β-диметиламиноэтил)-бензол, выход 59%, т. кип. 68°/0,05 *мм*; ДХ, выход 50%, т. пл. 253—255° (разл.). Аналогично *о*-фенилендиуксусная к-та превращена в *бис*-(диметиламид), выход 54%, т. пл. 160,5—161° (из бзл.), и далее в 1,2-*бис*-(β-диметиламиноэтил)-бензол, выход 68%, т. кип. 85°/0,05 *мм*; ДХ, выход 81%, т. пл. 233° (разл.), при гидрировании которого получают ДХ 1,2-*бис*-(β-диметиламиноэтил)-циклогексан, выход 55%, т. пл. 240—242° (разл.). Из пиридиндикарбоновой-2,5 к-ты через дихлорангидрид (кипячение с $SOCl_2$ 16 час.) получен *бис*-(диметиламид) (VIII), выход 54%, т. пл. 139,5—140,5° (из бзл.), и из него с помощью $LiAlH_4$ — 2,5-*бис*-(диметиламинометил)-пиридин, выход 10%, т. кип. 84°/0,07 *мм*; ДХ, выход 36%, т. пл. 265° (разл.). Из VIII и CH_3Br в ацетоне (закрытый сосуд, 65°, 16 час.) получают бромметилат VIII, выход 76%, т. пл. 158—161° (из сп.-эф.), который гидрируют над PtO_2 в абс. спирте (~20°, 16 час.), выход 1-метил-2,5-*бис*-(диметилкарбамидо)-пиперидина 55%, т. кип. 145—150°/0,02 *мм*, последний при действии $LiAlH_4$ дает 1-метил-2,5-*бис*-диметиламинометил)-пиперидин, выход 35%, т. кип. 60°/0,05 *мм*; трихлоргидрат, выход 66%, т. пл. 266° (разл.). Б. Дубинин

15379. Синтез *бис*-2,2-пиридилалканов, *бис*-2,2-пиперидилалканов и их производных с фармакологическим действием. Бьянкетти (Sintesi di *bic*-2,2′-piridilalcani, *bis*-2,2′-piperidilalcani e loro derivati ad azione farmacologica. Bianchetti G.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 4, 346—356 (итал.; рез. англ.)

С целью испытания на курареподобную активность получен ряд йодметилатов *бис*-2,2′-пиридил- и *бис*-2,2′-пиперидилалканов. При действии йода пиколиллитий (I) дал *бис*-2,2′-пиридилэтан (II). При взаимодействии I с соответствующими ω,ω′-дигалоидалканами образовались *бис*-2,2′-пиридилпропан (III), *бис*-2,2′-пиридилбутан (IV), *бис*-2,2′-пиридилпентан (V), *бис*-2,2,-пиридилгексан (VI), *бис*-2,2′-пиридилгептан (VII), *бис*-2,2′-пиридилоктан (VIII), *бис*-2,2′-пиридилундекан (IX) и *бис*-2,2′-дипиридилдодекан (X). Каталитич. восстановление III — X привело соответственно к *бис*-2,2′-пиперидилпропану (XI), *бис*-2,2′-пиперидилбутану (XII), *бис*-2,2′-пиперидилпентану (XIII), *бис*-2,2′-пиперидилгексану (XIV), *бис*-2,2′-пиперидилгептану (XV), *бис*-2,2′-пиперидилоктану (XVI), *бис*-2,2′-пиперидилундекану (XVII) и *бис*-2,2′-пиперидилдодекану (XVIII). Метилированием XI — XVIII по азоту приготовлены N,N′-диметил-*бис*-2,2′-пиперидилпропан (XIX), N,N′-диметил-*бис*-2,2′-пиперидилбутан (XX), N,N′-диметил-*бис*-2,2′-пиперидилпентан (XXI), N,N′-диметил-*бис*-2,2′-пиперидилгексан (XXII), N,N′-диметил-2,2′-пиперидилгептан (XXIII), N,N′-диметил-*бис*-2,2′-пиперидилоктан (XXIV), N,N′-диметил-*бис*-2,2′-пиперидилундекан (XXV) и N,N′-диметил-*бис*-2,2′-пиперидилдодекан (XXVI). Обычными способами получены йодметилаты (ИМ) III—X и XIX—XXVI. Наибольшую курареподобную активность обнаружил ИМ XXVI. К эфирному р-ру 0,2 моля I при т-ре < 10° по каплям добавляют р-р 0,08—0,09 моля ω,ω′-дигалоидалкана в 100—150 *мл* абс. эфира, перемешивают 2—3 часа при ~20°, разбавляют водой, подкисляют HCl, 1 : 2, водн. слой подщелачивают конц. KOH, извлекают эфиром, разгонкой выделяют (даны в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*; дипикрат (ДП), т. пл. в °C (из сп.), дипикролонат (ДПЛ), т. пл. в °C (из сп.), диперхлорат (ДПХ), т. пл. в °C): III, 50, 173—176/18, ДП, 196—197, ДПХ, 193—195 (из сп.-эф.); IV, 45, 104—105/0,8, ДП, 234—240, ДПХ, 260—265; V, 42, 135—137/0,8, ДП, 138—139; VI, 48, 172—173/1,2, ДП, 195—196, ДПЛ, 214—216; VII, 52, 160—161/0,4,

ДПЛ, 185—186; **VIII**, 63, 167—169/0,4, ДП, 179—180, ДПЛ, 192—193; **IX**, 75, 208—211/0,6, т. пл. 29—30°, ДП, 178—180; **X**, 75, 215—217/0,6, т. пл. 42—43°, ДП, 238—241. **III** — **X** восстанавливают в лед. CH_3COOH при 40—50° над PtO_2 (2—3% по весу), удаляют р-ритель, разбавляют водой, подщелачивают KOH, извлекают эфиром, разгонкой с выходом выше 90% выделяют (даны в-во, т. кип. в °C, ДП, т. пл. в °C, ДПЛ в °C): **XI**, 183—184/18, 42—43, ДП, 180—182; **XII**, 101—103/0,8, 38—40, ДП, 211—213; **XIII**, 114—116/0,8, 18—21, ДП, 103—105; **XIV**, 122—125/0,8, 44—45, ДПЛ, 233—234; **XV**, 137—138/0,8, 20—22, ДПЛ, 210—212; **XVI**, 160—162/0,6, 52—53, ДПЛ, 238—240; **XVII**, 202—203/0,4, 51—52, ДП, 139—141; **XVIII**, 212—214/0,4, 58—60, ДП, 128—130. **XI**—**XVIII** растворяют в 10 ч. 85%-ной HCOOH и кипятят 6 час. с 3 молями 36—38%-ного водн. р-ра CH_2O, удаляют HCOOH отгонкой в вакууме, разбавляют водой, подщелачивают, извлекают эфиром, получают с выходом выше 90% (даны в-во, т. кип. в °C, ДП, ДПЛ или ДПХ, т. пл. в °C): **XIX**, 102—103/0,6, ДП, 178—180; **XX**, 108—109/0,6, ДП, 165—167; **XXI**, 154—158/0,8, ДП, 189—191; **XXII**, 132—134/0,4, ДПЛ, 178—179; **XXIII**, 168—171/0,4, ДП, 138—139; **XXIV**, 179—180/0,3, ДПЛ, 197—199; **XXV**, 204—206/0,4, ДП, 163—165; **XXVI**, 218—220/0,4, ДП, 128—129, ДПХ, 167—168. Ацетоновый р-р основания прибавляют к ацетоновому р-ру избытка CH_3J, получают (даны ИМ в-ва, т. пл. в °C (из сп.)): ИМ **III**, 230—231; ИМ **IV**, 169—171; ИМ **V**, 185—186; ИМ **VI**, 202—204; ИМ **VII**, 134—135, ИМ **VIII**, 195—196; ИМ **IX**, 206—208; ИМ **X**, 195—198; ИМ **XIX**, 300—302; ИМ **XX**, 268—270; ИМ **XXI**, 268—269, ИМ **XXII**, 237—239; ИМ **XXIII**, 225—226; ИМ **XXIV**, 236—237; ИМ **XXV**, 217—218; ИМ **XXVI**, 250—251. Эфирный р-р **I** обрабатывают эфирным р-ром йода, выделяют, как описано выше, **II**, т. кип. 112—114°/2 *мм*, т. пл. 49—51°. Л. Яновская

15380. **Получение тиоэфиров через пиридиновые соли.** Билинг, Рейдис (Darstellung von Thioäthern über Pyridiniumsalze. Bielig Hans-Joachim, Reidies Arno), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 550—562 (нем.)

При взаимодействии тиофенолов или меркаптанов с *n*-толуолсульфонатами N-(2,4-динитрофенил)-пиридиния (**I**) или N-(2,6-динитро-4-метилфенилпиридиния (**II**) получены тиоэфиры (**III**). Вместо солей пиридиния можно применять *n*-толуолсульфоэфиры динитрофенолов в присутствии пиридина (**IV**). Р-ция образования и расщепления тиоэфиров (также и эфиров) протекает по механизму S_N2 и представляет собой двукратное нуклеофильное замещение. К р-ру 100 *г* *n*-крезола в 100 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении (20—30°) и перемешивании медленно прибавляют смесь 150 *г* HNO_3 (*d* 1,5) и 150 *г* лед. CH_3COOH, перемешивают 30 мин. при ~20°, выливают на 2 *кг* льда, получают 3,5-динитро-*n*-крезол (**V**), выход 55%, т. пл. 80—81% (из сп.). Из **V** и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ получают (Ullman F., Nádai G., Ber., 1908, **41**, 1870) 2,6-динитро-4-метилфенил-*n*-толилсульфонат, выход 60%, т. пл. 152° (из сп.); последний превращен (Borsche W., Feske E., Ber., 1927, 60, 157) в **II**, выход 64%, т. пл. 179° (из сп.). Общая методика для получения **III**: смесь 1 моля **I** (или **II**), 0,8 моля меркаптосоединения и 15—20-кратного кол-ва **IV** (или другого р-рителя) кипятят 10 мин. в токе чистого N_2, добавляют по охлаждении воду до появления мути и осаждают после появления кристаллич. осадка водой, осадок промывают водой и высушивают на пористой пластинке. Описанным способом получают (перечислены пиридиниевая соль, меркаптосоединение, р-ритель (R, R′, R″, R‴ для **III**), выход в % и т. пл. в °C полученных **III**); **II**, тиофенол (**VI**), **IV**, NO_2, CH_3, NO_2, C_6H_5, 79 и 117—118 (из сп.-бзл.); **II**, 4-нитротиофенол, абс. спирт, NO_2, CH_3, NO_2, *n*-$NO_2C_6H_4$, 77 и 153—154 (из бзл.-циклогексана); **II**, 2,4-динитротиофенол, **IV**, NO_2, CH_3, NO_2, *o,n*-$(NO_2)_2C_6H_3$, 78 и 227—228 (из водн. диоксана); **II**, *n*-метокситиофен, **IV**, NO_2, CH_3NO_2, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 90 и 142—143 (из сп.); **II**, 4-метокси-3,5-диметилтиофенол, **IV**, NO_2, CH_3, NO_2, *м,м*-$(CH_3)_2$-*n*-$CH_3OC_6H_2$, 74 и 140—141 (из сп.); **II**, монотиогидрохинон, **IV**, NO_2, CH_3, NO_2, *n*-OHC_6H_4, 86 и 171—173 (очистка через Na-соль; из сп.-бзл.); **II**, 3,5-динитро-4-окситиофенол, **IV**, NO_2, CH_3, NO_2, *м,м*-$(NO_2)_2$-*n*-OHC_6H_2, 70, 240—241 (из 90%-ной CH_3COOH); хлористый 2,4-динитрофенилпиридиний, **VI**, спирт, NO_2, NO_2, H, C_6H_5, 87, 120—121 (из сп.). Особые случаи: смесь 1 *г* **I**, 0,3—0,4 *г* N-ацетилцистеамина (**VII**) и 3 *мл* воды кипятят 2—3 мин. в токе чистого N_2, разбавляют 100 *мл* холодной воды, центрифугируют, осадок экстрагируют горячим CH_3OH, кристаллы сушат на пористой пластинке, получают **III** (R = R′ = NO_2, R″ = H, R‴ = $(CH_2CH_2NHCOCH_3)$, выход 82%, т. пл. 128—130° (из бзл.-бзн.); 1 *г* **II** и 3 *г* **VI** нагревают несколько минут при 100°, обрабатывают, как описано выше, получают **III** (R = R″ = NO_2, R′ = CH_3, R‴=CH_2CH_2-$NHCOCH_3$), выход 87%, т. пл. 123—125° (из бзл.-бзн.). **III** (R = R″ = NO_2, R′ = CH_3, R‴ = *n*-$CH_2OC_6H_4$) получают также из **III** (R = R″ = NO_2, R′ = CH_3, R‴ = *n*-OHC_6H_4 и $(CH_3)_2SO_4$, выход ~100%. Взаимодействием **III** (R=R″= NO_2, R′ = CH_3, R‴=*м,м*-$(NO_2)_2$—*n*-OHC_6H_2) и CH_2N_2 получают **III** (R = R″ = NO_2, R′ = CH_3, R‴=*м,м*-$(NO_2)_2$— *n*-OHC_6H_2), выход 87%, т. пл. 176—178° (из 90%-ной CH_3COOH). Г. Швехгеймер

15381. **Таутомерия 6-окси-4-метилдигидрофуро-(2′, 3′; 2,3)-пиридина.** Ритчи (The tautomerism of 6-hydroxy-4-methyldihydrofuro-(2′,3′; 2,3) pyridine. Ritchie E.), Austr. J. Chem. 1956, **9**, № 2, 244—251 (англ.)

При 8-час. нагревании аммонийной соли (**I**) 5-циано-2,6-диокси-3-оксиэтил-4-метилпиридина (**II**) или 5-циано-6-окси-4-метилдигидрофуро-(2′,3′; 2,3)-пиридина (**III**) с конц. HCl при 150°, или при кипячении **I** или **III** с 10%-ным р-ром NaOH выделен только 6-окси-4-метилгидрофуро-(2′, 3′; 2, 3)-пиридин (**IV**); вопреки литературным данным (см. Stevens, Beutel, Chamberlin, J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 1093) таутомерная форма **IV** при этом не обнаружена. Образующиеся маточные р-ры, судя по их интенсивно синей окраске, содержат 2,6-диокси-3-оксиэтил-4-метилпиридин (**V**), что подтверждено образованием равновесной смеси **IV** и **V** при нагревании **IV** с 1 н. р-ром HCl. **IV** не ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ при 100° в присутствии пиридина и образует с $(CH_3)_2SO_4$ в щел. р-ре 1,4-диметилдигидрофуро-(2′, 3′; 2,3)-пиридон-6 (**VI**), т. кип. 195—197° /15 *мм*, т. пл. 121—122° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 168° (из сп.); при метилировании **IV** CH_2N_2, кроме **VI**, образуется незначительное кол-во 6-метокси-4-метилдигидрофуро-(2′, 3′;2,3)-пиридина (**VII**). **I** синтезирован конденсацией этилового эфира цианоуксусной к-ты (**VIII**) или цианоацетамида (**IX**) с ацетилбутиролактоном (**X**); **III**—кратковременным кипячением **I** с конц. HCl. К 0,1 моля **VIII** и 0,1 моля **X** постепенно приливают 30 *мл* конц. NH_4OH, оставляют на 14 дней при 20° (или 0,05 моля **IX**, 0,05 моля **X** и 15 *мл* конц. NH_4OH, оставляют на 8 дней) и отделяют **I**, выход 65—70%, темнеет при 250°, вспенивается при ~290°; или 6,4 *г* **X**, 4,2 *г* **IX** и 4,5 *г* пиперидина в 25 *мл* спирта оставляют на 3 дня при 40°, отгоняют р-ритель и получают **I**, выход 50%. Подкисляют р-р **I** и получают **II**, выход 80%, темнеет при 200°, вспенивается при 315° (из воды). 5 *г* **III** и 25 *мл* конц. HCl нагревают 8 час. при 250°, р-р упаривают досуха, остаток растворяют

в воде, приливают горячий конц. р-р 14 *г* CH_3COONa (или 32 *г* II и 320 *мл* конц. р-ра HBr кипятят 10 час.) и получают **IV**, выход 75%, т. пл. 250° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 195—196° (разл., из сп.). 8 *г* **IV** и 0,1 *л* 1 н. HCl кипятят 1—4 часа, приливают р-р CH_3COONa и отделяют **IV**, выход 30—34%, фильтрат концентрируют и получают **V**, выход 58—63%, т. пл. 160° (из сп.); гидрат, т. пл. 144—146°. 4 *г* **V** кипятят 4 часа с 50 *мл* 1 н. HCl и получают **IV**, выход 32%, и **V**, выход 65%; с конц. р-ром HBr в тех же условиях получают только **IV**, выход 85%. К р-ру 1 *г* **V** в 20 *мл* воды и 2 *мл* CH_3COOH приливают при 25° р-р 0,6 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды, через 10 мин. смесь охлаждают льдом и получают нитрозопроизводное **V**, темнеет при 150°, вспенивается при 190—194°. К 3 *г* **IV** в 25 *мл* CH_3OH приливают при 0° 100 *мл* эфир. р-ра CH_2N_2 (из 10 *г* нитрозометилмочевины), р-р оставляют на ночь, отгоняют р-ритель, остаток кристаллизуют из 150 *мл* петр. эфира и получают **VI**, выход 2 *г*; фильтрат упаривают досуха, приливают спирт. р-р пикриновой к-ты, продукт кристаллизуют из этилацетата и отделяют пикрат **VI**; из маточного р-ра выделяют пикрат **VII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 113—114° (из сп.). Д. Витковский

15382. Заметка об окислении 2,7-диметилхинолина двуокисью селена. Сейхан, Фернелиус (Notiz uber die oxydation von 2,7-Dimethyl-chinolin mit Selendioxyd. Seyhan Muvaffak, Fernelius W. Conrad), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2212—2213 (нем.)

С целью синтеза 7-метилхинолинальдегида-2 (**I**) проведено окисление 2,7-диметилхинолина (**II**) SeO_2. Полученному в-ву приписано строение **I** по аналогии с окислением других диметилхинолинов, содержащих одну CH_3-группу при $C_{(2)}$. Из продуктов р-ции выделена также 7-метилхинолинкарбоновая-2 к-та (**III**). К р-ру 3 *г* SeO_2 в 25 *мл* диоксана, содержащего 4% воды, прибавляют 1,7 *г* **II**, кипятят смесь 2,5 часа и после перегонки с водяным паром получают **I**, выход 32,4%, т. пл. 69—70°; фенилгидразон, т. пл. 202—203° (из сп.); 4-нитрофенилгидразон, т. пл. 231—232° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 269—270° (разл. из сп.). Из остатка от отгонки с водяным паром получают **III**, выход 14,3%, т. пл. 141° (из сп.). В. Андреев

15383. Производные 4-оксихинолина. Влияние заместителя в положении 7 на способность оксигруппы к вытеснению. Иллуминатчи, Сантуччи (4-hydroxyquinolines. Effect of a 7-substituent on the displaceability of the hydroxyl group. Illuminati Gabriello, Santucci Ludovico), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6651—6653 (англ.)

Более подробно изучена найденная ранее (см. Illuminati G., Gilman H., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4288) р-ция между 4-окси-7-хлорхинолином (**I**) и *n*-тиокрезолом (**II**), приводящая к образованию смеси 4-окси-7-*n*-толилмеркептохинолина (**III**) и 4,7-ди-(*n*-толилмеркапто)-хинолина (**IV**). Показано, что образование **III** и **IV** происходит в результате независимых р-ций, так как **III** не реагирует с **II**. Выделен 7-хлор-4-*n*-толилмеркаптохинолин (**V**), который, вероятно, является промежуточным в-вом при образовании **IV** из **I** и **II**. Смесь **I** и **II** (1 : 3—1 : 6) нагревают 1—14 час. при $\approx$ 200°, обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH (фракция А) и извлекают эфиром (фракция Б). Фракцию А подкисляют 10%-ной HCl и обрабатывают петр. эфиром (для отделения **II**); получают **III**, выход 37,4—39%, т. пл. 243,5—245°. Фракцию Б упаривают, остаток обрабатывают 20%-ной H_2SO_4, извлекают петр. эфиром *n*-толилдисульфид (т. пл. 42—44°), смесь сульфатов подщелачивают 5%-ным р-ром NaOH и извлекают эфиром; получают **IV**, выход 21,8—25,1%, т. пл. 100—101,5° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 182,5—191° (неочищ.). В некоторых опытах из фракции Б выделено небольшое кол-во **V**, т. пл. 135—136°. В аналогичном опыте со смесью **II** и **III** последний возвращен в неизмененном виде с выходом 98%. Строение **III** подтверждено его превращением в 4-хлор-7-*n*-толилмеркаптохинолин (**VI**). Смесь 0,041 моля **III** (неочищ. т. пл. 233—239°) и 41 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, обрабатывают NH_4OH, извлекают эфиром и отгоняют р-ритель; р-р остатка в петр. эфире хроматографируют на Al_2O_3; получают **VI**, выход 83,8%, т. пл. 59,5—60° (из петр. эф., т. кип. 52—63°). При р-ции **VI** с **II** получен **IV**. Л. Яхонтов

15384. N-окиси некоторых окси- и аминохинолинов. Эймс, Франклин, Грей (N-oxides of some hydroxy- and amino-quinolines. Ames D. E., Franklin C. S., Grey T. F.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3079—3083 (англ.)

В связи с тем, что природная N-окись 2-гептил-4-оксихинолина является антагонистом дигидрострептомицина и в высокой конц-ии подавляет рост *Staphylococcus aureus* синтезированы следующие N-окиси: 2-гептил-4-окси-(**I**), 6-гептил-4-окси-(**II**), 2-гептил-4-амино-(**III**) и 6-гептил-4-аминохинолина (**IV**). Попытки получения 2-амино-**II** не увенчались успехом. К р-ру замещ. хинолина в $CHCl_3$ ($\sim$2 *мл* на 1 *г*) при 0° прибавляют 0,2—0,4 *M* C_6H_5COOOH (1,0—1,1 моля), выдерживают ($\sim$ 0°, 12 час.), промывают р-ром $NaHCO_3$ и упаривают в вакууме, получают соответствующую N-окись. К р-ру $NaNH_2$ (из 23 *г* Na) в жидком NH_3 прибавляют 143 *г* хинальдина и затем 165 *г* $C_6H_{13}Br$ в 150 *мл* эфира, размешивают при кипении 2 часа, через 12 час. упаривают, прибавляют воду и экстрагируют CCl_4 2-гептилхинолин, выход 53 *г*, т. кип. 118—122°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5499; пикрат, т. пл. 101—102° (из CH_3OH); N-окись, выход 24 *г* (из 42 *г*), т. кип. 172°/0,6 *мм*, т. пл. 37—38° (из петр. эф.). Получить **I** из окиси не удалось, так как она не нитруется. 45 *г* 2-гептил-4-оксихинолина и 125 *мл* $POCl_3$ (кипячение 1 час) дают 45 *г* 4-хлор-2-гептилхинолина (**V**), т. кип. 124—127°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5642. 13,2 *г* KOH, 170 *мл* $C_6H_5CH_2OH$, 35 *мл* ксилола кипятят до удаления всей воды, прибавляют 26,3 *г* **V**, нагревают (210°, 2 часа) и выливают на лед, выход 4-бензилокси-2-гептилхинолина (**VI**) 26,2 *г*, т. кип. 210—215°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5815. N-окись (из 26,2 *г* **VI**) гидрируют (спирт, 2 *г* 5%-ного $Pd/SrCO_3$), получают 13,5 *г* **I**, т. пл. 156—157° (из $CH_3COC_2H_5$). 48 *г* *n*-гептиланилина, 55 *г* этоксиметиленмалонового эфира и 200 *мл* C_6H_6 кипятят 30 мин. с азеотропной отгонкой спирта, упариванием в вакууме выделяют 94 *г* этилового эфира *n*-гептиланилинометиленмалоновой к-ты, $n^{20}D$ 1,5525, которую (46 *г*) прибавляют (20 мин.) к 450 *мл* кипящего дифенилдифенилового эфира (**VII**), кипятят 30 мин. и выливают в 900 *мл* петр. эфира, получают 50 *г* этилового эфира 6-гептил-4-оксихинолинкарбоновой-3-к-ты, т. пл. 233° (из сп.). Последний (50 *г*) и 400 *мл* 2 н. NaOH (кипячение 30 мин.) дают 23 *г* к-ты, т. пл. 192—193° (из разб. ацетона), которая декарбоксилируется в **VII** в 6-гептил-4-оксихинолин, выход 8,4 *г* из 10 *г* к-ты, т. пл. 129—130° (из ацетона), превращенный далее аналогично получению **I** в 4-хлор-6-гептилхинолин, выход 7,5 *г* (из 8 *г*), т. кип. 137°/0,15 *мм*, т. замерз. 35° и затем в **II**, выход 3,8 *г*, т. пл. 183 (из сп.). 10 *г* 4-амино-7-хлорхинолина, 50 *мл* пиридина и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час, упариванием в вакууме выделяют диацетильное производное (ДП), т. пл. 109—111°, N-окись которого, выход 55%, т. пл. 137—138° (из $CH_3COC_2H_5$-петр. эф.), при кипячении 5 мин. с 10%-ным NaOH дает N-окись 4-амино-7-хлорхинолина (**VIII**), выход 2,5 *г* (из 7,6 *г*), т. пл. 246° (разл., из воды). 45 *г* 4-хлор-2-гептилхинолина (**IX**) в 450 *г* фенола, насыщ. при 80° NH_3, нагревают в токе NH_3 (180°, 5 час.) и выделяют 30 *г* 4-амино-

2-гептилхинолина (X), т. пл. 101—103° (из $CH_3COC_2H_5$-петр. эф.), который аналогично получению **VIII** превращают в ДП, выход 1 *г* (из 1 *г*), т. кип. 188—190°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5589, и затем в **III**, выход 12 *г* из 28 *г* **X**, т. пл. 176—177° (из $CH_3COC_2H_5$). Аналогично из 7 *г* 4-хлор-6-гептилхинолина получают 3,5 *г* 4-амино-6-гептилхинолина, т. пл. 95° (из петр. эф.); ДП, выход 2,7 *г*, т. кип. 166—168°/0,2 *мм*, окись которого при кипячении 1 час с CH_3COOH-2 н. H_2SO_4 (2 : 1) дает **IV**, т. пл. 211—212° (из $CH_3COC_2H_5$-сп.). К C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 25 *мл* спирта) прибавляют 3,3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SH$ и затем 5 *г* **IX**, нагревают (~100°, 4 часа) и выливают в воду, получают 2-гептил-4-*n*-толилтиохинолин, т. кип. 197—198°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6107, который не окисляется в сульфонил-N-окись. 1 *г* 2-амино-4-оксихинолина и $(CH_3CO)_2O$ образуют 0,9 *г* 2-ацетамидо-4-ацетоксихинолина, т. пл. 168—169° (из C_6H_6-петр. эф.), который, однако, не дает окиси. 85 *г* *n*-толуолсульфоната (ТС) *n*-гептиланилина, т. пл. 120—121° (из разб. CH_3OH), и 27 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$ нагревают при 210° 1,3 часа и плав растирают с эфиром, выход ТС 2-амино-6-гептил-4-оксихинолина 23 *г*, т. пл. 229—230° (из $CH_3COC_2H_5$-сп.), из которого действием водно-спирт. NH_3 получают основание, т. пл. 276—277° (из $CH_3COC_2H_5$-сп.). 19 *г* *n*-гептиланилина в 50 *мл* CH_3COOH прибавляют при < 10° к 22 *г* Na-производного оксалоэтилацетата, через 12 час. выделенный анил добавляют (20 мин.) к кипящему **VII**, получают 11,6 *г* 2-карбэтокси-6-гептил-4-оксихинолина, т. пл. 152—153° (из сп.-этилацетата). Из этилового эфира 4-хлорхинальдиновой к-ты (**XI** к-та) и водно-спирт. NH_3 получают амид **XI**, т. пл. 211—213° (из сп.); гидразид **XI**, т. пл. 176° (разл., из сп.). Из 15 *г* эфира **XI** и р-ра бензилоксида К (кипятят 1 час, добавляют 200 *мл* воды, отгоняют 1 час, выделенную К-соль разлагают при pH 6) получают 10,5 *г* 4-бензилоксихинальдиновой к-ты (**XII**), т. пл. 185—187° (разл.); метиловый эфир, т. пл. 130—132° (из ацетона-петр. эф.), получен действием CH_2N_2, не реагирует с C_6H_5COOH; амид, т. пл. 150—151° (из сп.). 5 *г* метилового эфира **XII**, 2 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 25 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ кипятят 5 час., при упаривании выделяют 3,6 *г* гидразида **XII**, т. пл. 146—147° (из $CH_3OCH_2CH_2OH$), к которому в 20 *мл* C_6H_6 и 20 *мл* CH_3COOH при — 5° прибавляют р-р 0,85 *г* $NaNO_2$ в 2,5 *мл* воды, оставляют при 0° на 30 мин., разбавляют 125 *мл* C_6H_6, выливают в 650 *мл* охлажд. 1,5 н. Na_2CO_3, органич. слой упаривают до ~50 *мл* и с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ отгоняют до 95°, кипятят 45 мин. и упаривают, получают 1,2 *г* 2-ацетамидо-4-бензилоксихинолина, т. пл. 197—199° (из бзл.-петр. эф.); 2-диацетиламино-4-бензилоксихинолин, т. пл. 146—147° (из бзл.-петр. эф.), не дает окиси с C_6H_5COOOH.

Б. Дубинин

15385. **Некоторые попытки приготовления производных бенз-[f]-изохинолина и синтез бенз-[h]-изохинолина.** Кёлш, Линдквист (Some attempts to prepare derivatives of benz[f]isoquinoline and a synthesis of benz[h]isoquinoline. Koelsch C. F., Lindquist R. M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 657—659 (англ.)

С целью синтеза производных бенз-[f]-изохинолина разработаны новые пути получения 7-ацетамидо-N-ацетил-β-окси-1-нафталинэтиламина (I) и N-ацетил-β-окси-1-нафталинэтиламина (II). Однако при попытках циклизации по методу Бишлера-Напиральского, **I**, так же как и **II** (в противоположность сообщению Pictet, Manevitch, Arch. sci. phys. nat., 1913, **35**, 46), дали лишь смолистые продукты. Р-ция расширения пятичленного кольца в этиловом эфире бенз-[c]-фталимидуксусной к-ты (**III**) привела к смеси 3-карбэтокси-1,4-диоксибенз-[f]-изохинолина (**IV**) и 3-карбэтокси-1,4-диоксибенз-[h]-изохинолина (**V**) в соотношении 1 : 7. Преимущественное образование **V** авторы объясняют пространственной и электронной неравноценностью CO-групп в **III**. Строение **V** доказано превращением его в бенз-[h]-изохинолин (**VI**), восстановленный затем в известный 1,2, 3, 4-тетрагидробенз-[h]-изохинолин (**VII**). Строение **IV** приписано по аналогии. К перемешиваемой и охлаждаемой смеси 1 моля 2-ацетамидонафталина (**VIII**), 5 молей $AlCl_3$ и 2 *л* CS_2 за 1 час прибавляют 1,25 моля CH_3COCl, оставляют на 8 час.

I R=NHCOCH$_3$, II R=H; III; IV; V

при 20°, кипятят 1 час и получают 7-ацетамидо-1-ацетилнафталин (**IX**), выход 56%. При аналогичном ацилировании 18,5 *г* **VIII** с помощью 10 *мл* $ClCH_2COCl$ в 250 *мл* CS_2 в присутствии 67 *г* $AlCl_3$ получена смесь изомерных соединений, из которой выделены: 2-ацетамидо-*x*-хлорацетилнафталин, выход 1,9 *г*, т. пл. 222—223°, при нагревании с C_5H_5N и затем с водн. р-ром NaOH дал 2-ацетамидо-*x*-нафтойную к-ту с т. пл. 275° (из разб. CH_3COOH); 2-ацетамидо-6-хлорацетилнафталин, выход 1,2 *г*, т. пл. 160,5—161°; 7-ацетамидо-1-хлорацетилнафталин, выход 2 *г*, т. пл. 141,5—142°. К перемешиваемому р-ру 61,5 *г* **IX** в 600 *мл* CH_3OH при 45° прибавляют 1 каплю HCl (к-ты) и затем 48 *г* Br_2, разбавляют смесь водой и получают 7-ацетамидо-1-бромацетилнафталин (**X**), выход 63%, т. пл. 153,5—154° (из хлф. и лигр.); при обработке C_5H_5N, а затем NaOH дал 7-ацетамидо-1-нафтойную к-ту. Р-р 50 *г* **X** в 600 *мл* изо-C_3H_7OH при кипячении с (*изо*-$C_3H_7O)_3$-Al (из 22 *г* Al) в течение 20 мин. дал 7-ацетамидо-β-окси-1-нафталинэтилбромид, выход 33,7 *г*, т. пл. 150—151° (из бзл.); с фталимидом калия (**XI**) реагирует плохо. Смесь 71 *г* **X**, 46,5 *г* **XI** и 750 *мл* ксилола кипятят 2 часа и получают 7-ацетамидо-1-фталимидацетилнафталин (**XII**), выход 84%, т. пл. 225—226° (из CH_3OH). К кипящему р-ру (*изо*-$C_3H_7O)_3$Al (из 11 *г* Al и 400 *мл* *изо*-C_3H_7OH) осторожно прибавляют 46 *г* **XII**, кипятят 30 мин., выливают в смесь льда и разб. HCl и получают 7-ацетамидо-β-окси-N-фталил-1-нафталинэтиламин (**XIII**), выход 80%, т. пл. 225,5—226,5° (из CH_3OH). Смесь 11 *г* **XIII** и 20 *мл* 85%-ного гидразингидрата нагревают ~5 мин. (до растворения твердого в-ва), охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают, экстрагируют разб. HCl и получают неочищ. 7-ацетамидо-β-окси-1-нафталинэтиламин (5,9 *г*, т. разл. 186—189°), который растворяют в 25 *мл* воды, содержащей 2 *мл* HCl, обрабатывают 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, а затем 5 *г* $NaHCO_3$ и получают **I**, выход 76%, т. пл. 199—199,5° (из диоксана и лигр.). К р-ру 170 *г* 1-ацетилнафталина в 650 *мл* сухого эфира прибавляют 160 *г* Br_2, р-ритель отгоняют, к остатку прибавляют 1400 *мл* ксилола и 193 *г* **XI**, кипятят 2 часа, фильтруют в горячем состоянии и в фильтрате получают 1-фталимидацетилнафталин (**XIV**), выход 54%, т. пл. 171,5—172° (из сп.). За 4 часа прибавляют 85 *г* **XIV** к кипящему р-ру (*изо*-$C_3H_7O)_3$Al (из 27 *г* Al и 750 *мл* *изо*-C_3H_7OH) и получают β-окси-N-фталил-1-нафталинэтиламин (**XV**), выход 27 *г*, т. пл. 171—172° (из бзл.). Суспензию 27 *г* **XV** в 100 *мл* CH_3OH, содержащего 15 *мл* гидразингидрата, кипятят 30 мин. и получают **II**, выход 72%, т. пл. 149—150° (из сп.). N-ацетил-β-ацетокси-1-нафталинэтиламин, т. пл. 118—119° (из CH_3OH). Смесь 75 *г* бенз-[c]-фталевого ангидрида и 30 *г* глицина нагревают 30 мин. при 200—210°; отгоняют в вакууме выделившуюся воду, остаток измельчают, снова нагревают 30 мин. и получают бенз-[c]-фталимидуксусную к-ту, т. пл. 239—240° (из сп.

и ацетона), прибавляют 1200 *мл* абс. спирта, смесь кипятят, пропуская в нее HCl (газ) до полного растворения, оставляют при ~ 20° на 8 час. и получают III; выход 98 *г*, т. пл. 139—140° (из сп.). Смесь р-ра 5 *г* Na в 200 *мл* абс. спирта и 30 *г* III 3 часа нагревают в замкнутом сосуде при 100°, выливают в 2 *л* воды, фильтруют, а фильтрат обрабатывают 18 *г* NH_4Cl 44 *г* кристаллич. в-ва (из 5 опытов) нагревают до 100° с 100 *мл* CH_3COOH и получают в осадке IV, выход 4,9 *г*, т. пл. 232—233° (из CH_3COOH), а в фильтрате V, выход 32 *г*, т. пл. 214—214,5° (из сп.). Суспензию 32 *г* V в 800 *мл* 50%-ной H_2SO_4 кипятят 90 мин., выливают в 1 *л* воды и получают 1,4-диоксибенз-[h]-изохинолин (XVI), выход 22 *г*, т. пл. 285—286° (из CH_3COOH). Смесь 5,5 *г* XVI, 1 *г* красного P и 25 *мл* 48%-ной HJ нагревают в запаянной трубке 3 часа при 190° и получают 1-оксибенз-[h]-изохинолин (XVII), выход (из 4 опытов) 11,3 *г*, т. пл. 200—201° (из сп. и бзл.). Смесь 10 *г* XVII и 30 *мл* $POCl_3$ кипятят 30 мин., выливают в 400 *г* льда и получают 1-хлорбенз-[h]-изохинолин (XVIII), выход 6,4 *г*, т. пл. 97—98° (из разб. сп.). К р-ру 1,4 *г* KOH в 100 *мл* спирта прибавляют 4,3 *г* XVIII и 1,5 *г* скелетного Ni-катализатора, смесь 6 час. встряхивают в атмосфере H_2 при ~ 20° и получают VI, выход (из 2 опытов) 5,6 *г*, т. кип. 195—196°/16 *мм*, т. пл. 46—47°; пикрат, т. пл. 216—217° (из сп.). Смесь 1 *г* VI, 3,5 *г* Sn и 50 *мл* конц. HCl кипятят 5 час., затем нагревают при 100° 8 час., осадок отфильтровывают, разлагают щелочью, экстрагируют эфиром, эфирный р-р экстрагируют 5%-ной HCl, обрабатывают избытком $NaNO_2$ и получают N-нитрозо-1, 2, 3, 4-тетрагидробенз-[h]-изохинолин (XIX), т. пл. 103—104° (из разб. CH_3COOH). Разлагают XIX с помощью Cu_2Cl_2 и HCl и получают VII; пикрат, т. пл. 223,5—224,5°; *о*-нитробензоильное производное, т. пл. 242—243°. В. Андреев

15386. Пирролопиридазины. Летсингер, Ласко (Pyrrolopyridazines. Letsinger Robert L., Lasco Ralph), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 764—766 (англ.)

Показано, что $CH_3OOCC\equiv CCOOCH_3$ (I) реагирует с пиридазином (II) и 3-метил-II также, как с пиридином (см. РЖХим, 1955, 5617) с образованием нового класса соединений эфиров пирроло-(1, 2-*в*)-пиридазинтрикарбоновых-5, 6, 7 к-т (III, где а R = H, б R = CH_3; IVа. б к-ты). IV с CH_2N_2 переходят обратно в III, а при декарбоксилировании в пирроло-(1,2-*в*)-пиридазинкарбоновую-6 к-ту (Vа) и 2-метил-Vа (Vб) соответственно. Строение полученных в-в доказано одновременным образованием Vб и ее этилового эфира при конденсации 3,6-диметил-II с этиловым эфиром бромпировиноградной к-ты (VI) по аналогии с образованием пирроколинкарбоновой-2 к-ты из α-пиколина и VI (Barrows, Kolland, J. Chem. Soc., 1947, 672). Атомы $N_{(1)}$ в IIIа и метиловом эфире Vа не реагируют с I, CH_3J или фенацилбромидом. Р-р 0,896 моля 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана в 800 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 оставляют на 1 час при ~ 20°, нагревают (~ 100°, 15 мин.), охлаждают до —5°, смешивают с 1,4 моля $N_2H_4 \cdot H_2O$, выдерживают при ~ 20° 12 час., кипятят 1,5 часа, насыщают K_2CO_3 и экстрагируют C_6H_6 II; выход 79,5%, т. кип. 62,5°/4 *мм*, $n^{27}D$ 1,5193; йодметилат, т. пл. 90—90,5°. Аналогично получены: из 2,5-диметокси-2,5-дигидросильвана 3-метил-II, выход 55%, т. кип. 73—76/6 *мм*, $n^{27}D$ 1,5060; из 2,5-диметокси-2,5-диметил-2,5-дигидрофурана — 3,6-диметил-II, выход 32,4%, т. кип. 55°/1 *мм*; йодметилат, т. пл. 118,5—119,5°. К р-ру 59 *мл* I в 150 *мл* сухого CH_3OH при 0° прибавляют 29 *мл* II, через несколько дней (~0°) полученный осадок в CH_3OH обрабатывают Br_2 и добавлением воды получают IIIа. Первоначальный фильтрат через 6 месяцев выделяет сразу чистый IIIа, общий выход 26,1%, т. пл. 160—161° (из CH_3OH). Из 3,35 *г* IIIа, 7 *г* KOH и 15 *мл* воды (встряхивание 1 час и нагревание 1 час) получают после подкисления конц. HCl IVа, т. пл. 223° (разл., из воды); при подкислении разб. H_2SO_4 осаждается моно-К-соль-IVа. Из этой соли и 6 н. HCl (~100°, 1 час) получают Vа, выход 92%, т. пл. 243°; метиловый эфир (CH_3OH, H_2SO_4), выход 78%, т. пл. 93—94° (из разб. CH_3OH). Из 22 *мл* I в 60 *мл* CH_3OH и 12,3 *мл* 3-метил-II, при < 5° через 12 час. получают 8,7 *г* IIIб; добавление 3-метил-II (всего 13,7 *мл*) и выделение IIIб проводят еще 3 раза в течение 3 недель и получают общий выход IIIб 37,4%, т. пл. 164,5—165° (очистка Br_2; из CH_3OH). 6 *г* IIIб кипятят 30 мин. с 14 *г* KOH в 30 *мл* воды, при подкислении получают 4,74 *г* К-соли, которую кипятят 90 мин. с 50 *мл* 6 н. HCl и получают Vб, выход 82%, т. пл. 225,5—226° (возгонка); метиловый эфир (CH_2N_2), т. пл. 84—85°; этиловый эфир (спирт, H_2SO_4), т. пл. 67,5—68°, т. кип. 70—76°/2—3 *мм*, $n^{24}D$ 1,4690; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 144—145°. Б. Дубинин

15387. 3,5-диоксопиразолидин и его производное 3,5-диоксо-1,2-дифенил-4-*н*-бутилпиразолидин (фенилбутазон, бутазолидин). Перейра-Форжаш (A 3,5 dioxo-pirazolidina, e o seu derivado, 3,5-dioxo 1,2 difenil-4n-butil-pirazolidina (fenilbutazona; butazolidina). Pereira Foriaz), An. azevedos, 1955, **7**, № 3, 128—132 (порт.)

Краткий обзор, посвященный противоревматич. препарату — 3,5-диоксо-1,2-дифенил-4-*н*-бутилпиразолидину (фенилбутазон, бутазолидин) (I). Для определения чистоты препарата I рекомендовано использовать титрование р-ра I в абс. спирте по фенолфталеину посредством 0,1 н. NaOH. I можно определять также спектрофотометрич. методом (I в 2 н. NaOH (λ 265 *мμ*/0,97) в CCl_4 (λ 307 *мμ*/1,40) и после обработки 5%-ной йодной к-той (400 *мμ*/0,764; 420 *мμ*/0,560 и 450 *мμ*/0,325). Приведена молекулярная диаграмма I. Библ. 7 назв. Л. Яновская

15388. О 4-замещенных 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидинах. Сообщение I. Кардани, Крешенци, Фратернали, Адами (Sulle 1,2-difenil-3,5-dicheto-pirazolidine 4-sostituite. Nota I. Cardani C., Crescenzi E., Fraternali A., Adami E.), Farmaco Ed. Scient. 1956, **11**, № 4, 336—345 (итал.)

В связи с наличием ясно выраженного противоревматич. и противоартритного действия у 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-бутилпиразолидина (I) (фенилбутазон) конденсацией эфиров диалкилмалоновых к-т с гидразобензолом (II) получены 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-*н*-пропилпиразолидин (III), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-изобутилпиразолидин (IV), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-изоамилпиразолидин (V), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-лаурилпиразолидин (VI) и 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-бензилпиразолидин (VII). Алкилированием 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина (VIII) приготовлен 1,2-дифенил-3,5-дикето-4,4-дибутилпиразолидин (IX). Конденсацией VIII с соответствующими кетонами или альдегидами получены 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-(α-метилэтилиден)-пиразолидин (X), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-(α-метилпропилиден)-пиразолидин (XI), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-(α, γ-диметилбутилиден)-пиразолидин (XII), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-(α, γ-диметил-β-бутенилиден)-пиразолидин (XIII), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-фурфурилиденпиразолидин (XIV) и 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-(*о*-окси-*м*-аллилбензилиден)-пиразолидин (XV). Приведены УФ-спектры I, IV, VI, VII, IX, XI, XII, XIV, 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-(α, γ-диметилбутил)-пиразолидина (XVI) и 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-фурфурилпиразолидина (XVII). К р-ру 1,1 моля C_2H_5ONa

в 500 *мл* спирта добавляют 1 моль эфира алкилмалоновой к-ты, нагревают 30 мин. при 50°, затем вводят 1,1 моля **II**, постепенно отгоняют р-ритель, нагревают 1 час при 160°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют 15%-ной HCl, получают (даны в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.): **III**, 59, 108; **IV**, 70, 125; **V**, 48, 137; **VI**, 45, 75; **VII**, 43, 139. Смесь 0,1 моля C_4H_9ONa и 0,05 моля **VIII** нагревают 30 мин. при 50°, добавляют 0,1 моля C_4H_9Br, нагревают до исчезновения щел. р-ции на фенолфталеин, фильтрат упаривают в вакууме, получают **IX**, т. пл. 114° (из 60%-ного сп.). Смесь 60 *г* **VIII**, 450 *мл* C_6H_6, 3 *г* $ZnCl_2$ и 42 *г* ацетона кипятят 37 час., упаривают в вакууме, выделяют **X**, выход 72%, т. пл. 115—116° (из бзл.). Аналогично получают (даны исходное карбинольное соединение; время р-ции (в часах); конечный продукт, выход в %, т. пл. в °С): метилэтилкетон, 30, **XI**, 61, 118—119 (из циклогексана); метилизобутилкетон, 25, **XII**, 53, 99 (из 75%-ного сп.), окись мезитила, 12 час. (без $ZnCl_2$), **XIII**, 0,16 *г* (из 2 *г* **VIII**), 145—146 (из циклогексана), фурфурол, 30 мин. (без $ZnCl_2$), **XIV**, 74, 157—158 (из бзл.), аллилсалициловый альдегид, 16 (без $ZnCl_2$), **XV**, 37, 176—177 (бзл.). При гидрировании **XII** или **XIII** в лед. CH_3COOH в присутствии Pd/C образуется **XVI**, выход 75—80%, т. пл. 105—106° (из 75%-ного сп.). При гидрировании **XIV** дает **XVII**, т. пл. 164—166° (из бзл.). Л. Яновская

15389. Реакционная способность 1-фенил-2,3-диметилпиразол-5-он-4-альдегида (антипиринальдегида-4). Шмидт (Zur Reaktionsfähigkeit des 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazol-5-on-4-aldehyds (Antipyrinaldehyd-4). Schmidt F.), Pharmazie, 1956, **11**, № 3, 191—195 (нем.)

Получен ряд производных антипиринальдегида (**I**), синтезированного из антипиринкетокарбоновой-4 к-ты (**II**) и изучено его отношение к окислению и омылению. Смесь 5 *г* **II** (т. пл. 218°), 1,8 *г* анилина (**III**) и 20 *мл* воды нагревают при 100° до полного растворения и после охлаждения выделяют 5,4 *г* анила. 5 *г* его нагревают с 20 *мл* анизола (140° 2 часа, добавляют 30 *мл* воды, отгоняют анизол и остаток кипятят 1 мин. с 5%-ным р-ром NaOH. После нейтр-ции разб. CH_3COOH смесь экстрагируют CH_2Cl_2 и получают 0,6 *г* **I**, т. пл. 160—161°, и 0,5 *г* 1-фенил-2-метил-4 -ацетилпиразолона-5 (**III**), т. пл. 216—217°, который образуется так же при действии на трихлорметил-(антипирил-4)-карбинол (т. пл. 197°) спирт. р-ра KOH (кипячение 4 часа). Наряду с **III** при этом выделяют небольшое кол-во диантипирилуксусной к-ты, т. пл. 241—242° (из сп.). Тиосемикарбазон **I** получают в среде CH_3COOH, т. пл. 239—240° (из сп.) (в 5%-ной CH_3COOH) и т. пл. 223—224° (в 40%-ной CH_3COOH); 2,4-динитрофенилгидразон **I**, т. пл. 270—272°. 10,8 *г* **I**, 4,65 *г* **III** и 5 *г* K_2CO_3 нагревают (~ 100°, 1 час), выделяют антипиралaнилин (**IV**), т. пл. 150—152° (из сп. или бзл.). К р-ру 10 *г* **IV** в 40 *мл* спирта прибавляют 1,5 *г* $CH_3COCOOH$ (75° 1,5 часа), после кипячения (5 час.) осадок обрабатывают щелочью и осаждают 10%-ной HCl 2-антипирил-(4)-хинолинкарбоновую-4 к-ту, выход 25%, т. пл. 268—269° (из сп.). При кипячении (2 часа) 2,16 *г* **I**, 1,08 *г* *о*-фенилендиамина, 5 *мл* нитробензола в 30 *мл* спирта выделяют при 0° 0,8 *г* 2-(антипирил-4)-бензимидазола, т. пл. 203—205° (из сп.). При действии щелочи (~ 20°, 10 дней) на **I** образуется **III**, который под действием $KMnO_4$ в баритовом р-ре превращается в 1-фенил-2-метилпиразол-5-он-4-кетокарбоновую к-ту, т. пл. 209—210°. Окисление **I** в этих условиях приводит к антипириновой к-те, т. пл. 213—214° (из CH_3OH), которая образуется наряду с диантипирилметаном (т. пл. 153—154°) при действии $KMnO_4$ в баритовом р-ре на 4-оксиметилантипирин. У всех соединений определены R_f для различных р-рителей. В. Яшунский

15390. Получение 1-(2′-хлор-5′-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона из амида ацетоуксусной кислоты. Левин П. А., Ж. общ. химии, 1956, № 8, 2274—2275

Синтезирован 1-(2′-хлор-5′-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолон (**I**) взаимодействием амида ацетоуксусной к-ты (**II**) и 2-хлор-5-сульфофенилгидразина (**III**). **II** получен амидированием дикетена (**IV**). К смеси из 50 *мл* воды, 50 *г* льда и 13,5 *мл* 18%-ного р-ра NH_4OH в течение 5 мин. прибавляют 4,3 *мл* **IV** при т-ре не выше 4° и через 20 мин. получают **II**, выход колич. 240 *г* 2-нитрохлорбензола нагревают с 5-кратным по весу кол-вом 7%-ного олеума в течение 5 час. на водяной бане. Нитросоединение восстанавливают в разб. HCl и получают 2-хлорметаниловую к-ту (**V**), выход 88%. Превращение **V** в **III** проводят по методике, применяемой для сульфаниловой к-ты. К 0,105 моля р-ра **II** прибавляют 0,1 моля **III**, смесь размешивают в течение 1 часа при 18—20°, затем прибавляют 33 *мл* HCl (*d* 1,14) и продолжают размешивание 40 мин. при 55—60°. После охлаждения выделяется **I**, выход 92%. Н. Широкова

15391. О некоторых сульфамидных производных азотиазолпиразолонов. Сообщение II. Даль-Монте-Казони (Su alcuni azoici-tiazol-pirazolonici derivati sulfamidici. Nota II. Dal Monte Casoni D.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 1, 22—30 (итал.)

В продолжение прошлой работы (Boll. Scient. Fac. chim. Industr. Bologna, 1951, 9, 4—15) сочетанием диазотированных аминотиазолов с N-(*п*-сульфамидофенил)-пиразолонами в щел. среде (10%-ный NaOH), при 0° получены (даны в-во, окраска, выход в %, т. пл. °С): 1-(*п*-сульфамидофенил-3-метил)-4-*азо*-(2′-тиазолил)-пиразолон-5, золотисто-желтые иглы, 68—70, 268 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фенил-4-*азо*-(2′-тиазолил)-пиразолон-5, красные иглы, 65, 272 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фурил-4-*азо*-(2′-тиазолил)-пиразолон-5, золотисто-желтые иглы, 60, 248 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-метил-4-*азо*-(2′-бензотиазолил)-пиразолон-5, оранжевые иглы, 60, 292 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фенил-4-*азо*-(2′-бензотиазолил)-пиразолон-5, красные пластинки, 65—70, 306 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фурил-4-*азо*-(2′-бензотиазолил)-пиразолон-5, красные пластинки, 60, 292 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-метил-4-*азо*-(2′-α-нафтотиазолил)-пиразолон-5, красно-оранжевые листочки 60, >310 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фенил-4-*азо*-(2′-α-нафтотиазолил)-пиразолон-5, темно-красные иглы, 60, 300 (из диоксана); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фурил-4-*азо*-(2′-β-нафтотиазолил)-пиразолон-5, темно-красные призмы, 60; >310 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-метил-4-*азо*-(2′-β-нафтотиазолил)-пиразолон-5, медно-красные листочки, 60, 290 (из диоксана); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фенил-4-*азо*-(2′-β-нафтотиазолил)-пиразолон-5, темно-красные призмы, 60, 310 (из $C_6H_5NO_2$); 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фурил-4-*азо*-(2′-β-нафтотиазолил)-пиразолон-5, красноватые иглы, 62, >300 (из $C_6H_5NO_2$). Полученные в-ва являются красителями для найлона, ацетатного шелка и шерсти; они лучше растворимы и более прочны к свету, чем соответствующие соединения, не содержащие сульфамидной группы. Приведены УФ-спектры всех красителей и подробные таблицы данных по прочности красителей к свету, стирке и поту (для ацетатного шелка, найлона и шерсти). 0,1 моля *п*-гидразинбензсульфамида и 0,1 моля бензоилуксусного эфира нагревают на водяной бане 6 час., получают 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фенилпиразолон-5, выход 92%, т. пл. 236—237° (из лед. CH_3COOH), аналогично образуется 1-(*п*-сульфамидофенил)-3-фурилпиразолон-5, выход 90%, т. пл. 220° (из разб. CH_3COOH; 1 : 1). Л. Яновская

15392. Нитрозоимидазолы. Действие соляной кислоты на 4-(или 5)-нитрозо-2,5-(или 4)-дифенилимидазол. Сообщение IV. Действие гидроксиламина на 4 (или 5)-нитрозо-2,5-(или 4)-дифенилимидазол. Сообщение V. Кузмано, Рučча (Suinitrosoimidazoli. Azione dell'acido cloridrico sul 4-(o-5) nitroso-2-5 (o-4) difenilimidazolo. Nota IV. Azione della idrossilammina sul 4-(o-5),nitroso-2-5-(o-4) difenilimidazolo. Nota V. C u s m a n o S i g i s m o n d o, R u c c i a M i c h e l e), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 12, 1686—1697; 1956, **86**, № 1—3, 187—194 (итал.)

IV. В продолжение прошлой работы (см. сообщение III, РЖХим, 1956, 54475) изучено действие разб. HCl (1 : 2,5) на спирт. суспензию 4-(или 5)-нитрозо-2,5-(или 4)-дифенилимидазола (I). При нагревании **I** (~ 20°) переходит в р-р с образованием 3-бензоил-5-фенилфуро-ab₁-диазола (II), т. пл. 92° (из сп.). Р-ция заключается в гидролитич. расщеплении **I** по связи C — NH, отщеплении NH_3 с заменой NH_2-группы на OH, изомеризации и замыкании цикла с отщеплением воды и образованием **II**. Лабильность кольца **I** и превращение его в **II** связаны с наличием NO-группы. **II** дает фенилгидразон, т. пл. 136—137° (из сп.); оксим, т. пл. 186—187° (из сп.); ацетильное производное оксима (**III**), т. пл. 114—115° (из сп.). При нагревании с 20%-ным NaOH или водно-спирт. HCl (несколько часов) **III** переходит опять в оксим **II**. Строение **II** подтверждено щел. расщеплением **II** при кратковременном кипячении со спирт. KOH до бензойной к-ты (**IV**) и бензоилцианамида (**V**), т. пл. 139—140° (из бзл.); Ag-соль, т. пл. 219—220°. Строение **V** подтверждено образованием фенилбензоилгуанидина при действии на **V** хлоргидрата анилина (нагревание 10—15 мин. на водяной бане) и образованием **IV** при кипячении **V** с 15%-ным KOH.

V. С целью выяснения механизма превращения имидазолов в фуродиазины под действием разб. HCl изучена р-ция между **I** и гидроксиламином (**VI**). При этом образуется 4-фенил-3-бензоиламинофуразан (**VII**). Строение **VII** подтверждено кислотным гидролизом до 4-фенил-3-аминофуразана (**VIII**), охарактеризованного диацетильным (**IX**) и моноацетильным производным (**X**), образующимся при действии $(CH_3CO)_2O$ на **VII** и **VIII**. Поведение **I** при действии **VI** указывает, по-видимому,на то, что первой стадией р-ции является гидролитич. расщепление **I** с образованием соединения с открытой цепью $C_6H_5COC(=NOH)N{=}C(OH)C_6H_5$. 4 *г* **I** в 40 *мл* спирта нагревают при 50—60° с **VI** (из 6 *г* хлоргидрата **VI** и 4,5 *г* соды), разбавляют водой, извлекают эфиром, получают **VII**, т. пл. 147—148° (из CH_3OH), **VII** кипятят (свыше 1 часа) с $(CH_3CO)_2O$ + + CH_3COONa, выделяют **X**, т. пл. 184° (из бзл.). **VII** длительно кипятят с 15%-ной HCl, извлекают эфиром, получают **VIII**,т. пл. 98° (из воды), из водн. слоя после подкисления выделяют **IV**; **VIII** получается также при щел. гидролизе **VII** (кипячение с 15%-ным р-ром NaOH) и при щел. и кислотном гидролизе **X**. 1 *г* **X**, 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *г* CH_3COONa кипятят несколько часов, разлагают водой, нейтрализуют содой, получают **IX**, т. пл. 71° (из петр. эф.). Л. Яновская

15393. Гидантоинуксусные кислоты и их производные. Часть I. О р а с и, К о р р а л ь (Acidos hidantoinaceticos y derivados. Parte I. O r a z i O r f e o O., C o r r a l R e n e e A.), An. Asoc. quim. Argentina, 1954, **42**, № 4, 177—186 (исп.)

С целью изучения биологич. свойств взаимодействием Na-производных 5,5-дизамещ. гидантоинов с этиловым эфиром монохлоруксусной к-ты (**I**) в особо высушенном спирте синтезированы этиловые эфиры 5,5-диметил-(**II**) 5-метил-5-этил-(**III**), 5-метил-5-фенил-(**IV**), 5,5-дифенил-(**V**) и 5,5-пентаметилен-3-гидантоинуксусной (**VI**) к-т с выходом 65—90%. При использовании высушенного обычным способом спирта, в результате процессов гидролиза, выходы сильно падают. Из **II**—**VI** при помощи щел. гидролиза получены соответствующие к-ты. 5-метил-5-фенил-3-гидантоинуксусная к-та (**VII**) и 5,5-дифенил-3-гидантоинуксусная к-та (**VIII**) и 5,5-пентаметилен-3-гидантоинуксусная к-та (**IX**) получены также взаимодействием Na-соли соответствующего гидантоина с Na-солью хлоруксусной к-ты в водн. среде (Ware Chemical Rev., 1950, **46**, 403; Hoffmann, Bull. Soc. chim. France, 1950, 659), однако выходы значительно ниже, чем в случае гидролиза эфиров. Особо высушенный спирт приготовлен 9-кратной обработкой продажного абс. спирта Na и диэтиловым эфиром янтарной к-ты. К кипящему р-ру 0,3 *г-атома* Na и 0,3 моля 5,5-диметилгидантоина в 250 *мл* особо высушенного спирта за 30 мин. добавляют 0,33 моля **I**, кипятят до достижения pH 7 (4—5 час.), экстрагируют C_6H_6, разгонкой выделяют **II**, т. кип. 159—160,5°/0,9 *мм*, т. пл. 78,5—80° (из воды). 0,02 моля **II** кипятят 15 мин. с р-ром 0,0204 моля NaOH в 8 *мл* воды, подкисляют 18%-ной HCl, выпаривают в вакууме, экстрагируют 25 *мл* ацетона, получают 5,5-диметил-3-гидантоинуксусную к-ту (**X**), выход 65%, т. пл. 169,5—70° (из этилацетата). Аналогично **II** получены (даны в-во, выход в %, т. кип. °C/*мм*, т. пл. в °C): **III**, 74, 160—161/0,5, 49—51 (из этилацетата-петр. эф.); **IV** (выделяется при разбавлении реакционной смеси водой после отгонки спирта), 90,—, 87,5—88,5 (из изопропанола-воды); **V**, 78, —, 184—185 (из сп.); **VI**, 88, —, 128,5—129,5 (из 50%-ного сп.). **V** и **VI** выделены также как **IV**. Аналогично **X** получены (даны в-во, выход в %, т. пл. °C): 5-метил-5-фенил-3-гидантоинуксусная к-та, 85, 164—165 (из воды); **VII**, 87, 170,5—171,5 (из воды); **VIII**, 97, 284—287; **IX**, 93, 222—223 (из воды). Смесь 0,02 моля 5-метил-5-фенилгидантоина, 16 *мл* водн. р-ра 0,02 моля NaOH и 0,06 моля Na-соли хлоруксусной к-ты кипятят 1 час, фильтрат подкисляют 18%-ной HCl, получают **VII**, выход 47%; подобным образом получены **VIII**, выход 26—30% и **IX**, выход 44%. Все т-ры плавления исправлены. Л. Яновская

15394. Об окислении дифенилмочевины щелочным гипохлоритом. Р о з н а т и (Sulla ossidazione della difenilurea con ipoclorito alcalino. R o s n a t i L u i g i), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 4, 275—281 (итал.)

N,N'-дифенилмочевина (**I**) окисляется избытком щел. гипохлорита при ~ 20° с образованием 1-фенил-2-оксибензимидазола (**II**). Аналогичная р-ция имеет место и в случае других N,N'-дизамещ. арилмочевин. Строение **II** подтверждено встречным синтезом из N-(2-фениламино)-фенилмочевины (**III**). N,N'-дифенил-N,N'-диметил- и N,N'-*бис*-(2,4,6-триметилфенил)-мочевина не изменяются в условиях окисления **I**. К смеси 0,05 моля **I**, 300 *мл* CH_3OH и р-ра 5 *г* NaOH в 15 *мл* воды добавляют 0,15 моля NaClO (10%-ный р-р) при т-ре не выше 35°; через 12 час. нейтрализуют HCl (к-та), упаривают наполовину, разбавляют 500 *мл* воды, подкисляют по конго HCl, осадок растворяют в 400 *мл* кипящего 10%-ного NaOH с углем и после фильтрования вновь подкисляют, выделяют **II**, выход 85%, т. пл. 201—202° (из толуола): 1-фенил-2-ацетоксибензимидазол (из **II** и $(CH_3CO)_2O$), т. пл. 134,5—135,5° (из сп.); 1-фенил-2-бензоилоксибензимидазол (**II**, C_6H_5COCl, пиридин), т. пл. 170° (из сп.). Аналогично **II** получают (даны исходное в-во, конечный продукт, выход в %, т. пл. в °C (толуол)): N,N'-*бис*-(*n*-хлорфенил)-мочевина, 1-(*n*-хлорфенил)-2-окси-6-хлорбензимидазол, 91, 236—237; ацетильное производное, т. пл. 176—177° (из сп.); N,N'-*бис*-(*o*-толил)-мочевина, 1-(*o*-толил)-2-окси-6-метилбензимидазол, 85, 266—266,5 (из сп.); N,N'-*бис*-(*n*-метоксифенил)-мочевина, 1-(*n*-метоксифенил)-2-окси-6-метоксибензимидазол. 54, 245—246 (из изобутанола). К 0,1 моля хлоргидрата *o*-аминодифениламина в 600 *мл* воды при 60° добавляют 0,123

моля KCN в 50 *мл* воды, нагревают 10 мин. при 75°, получают III, выход 88%, т. пл. 151,5—152° (разл.; из сп. и толуола). При нагревании III до 170—180° (40 мин.) отщепляется NH_3 и образуется II с выходом 81%. Л. Я.

15395. Синтез 5-амино-7-окси-1, 3, 4-имидазопиридина (1-деазагуанина) и родственных соединений. Маркес, Киддер (The synthesis of 5-amino-7-hydroxy-1,3,4-imidazopyridine (1-deazaguanine) and related compounds. Markees D. G., Kidder G. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4130—4135 (англ.)

Для биологич. испытаний синтезированы производные 1, 3, 4-имидазопиридина (**Iа — в**), являющиеся производными пурина, в которых атом N_1 пиримидинового ядра заменен изостерной CH-группой. Из эфиров 4-хлор- и 4-алкоксипиридиндикарбоновой-2,6-к-ты р-цией Куртиуса получены 4-хлор-(**IIа**) и 4-этокси-2,6-диаминопиридины (**IIб**), которые сочетанием с диазотированным анилином или сульфаниловой к-той с последующим восстановлением азокрасителей переведены в 4-хлор-(**IIIа**) и 4-этокси-2, 3, 6-триаминопиридины (**IIIб**). При циклизации **III** с помощью HCOOH получены **Iа** и **Iб** соответственно. Омыление **Iб** приводит к **Iв**. Смесь 61 *г* хелидамовой к-ты, 209,5 *г* PCl_5 и 300 *мл* CCl_4 кипятят до прекращения выделения HCl, добавляют 250 *мл* абс. спирта, снова кипятят и выделяют диэтиловый эфир 4-хлорпиридиндикарбоновой 2,6 к-ты (**IVа**, **IV** к-та), выход 65%, т. пл. 92° (из разб. сп.).

Iа R=Cl
Iб R=C_2H_5O
Iв R=OH

При замене спирта CH_3OH получают диметиловый эфир **IV** (**IVб**), выход 69%, т. пл. 142—143° (из CH_3OH). 40 *г* **IVб** (или **IVа**) в 50 *мл* абс. CH_3OH нагревают 45 мин. с CH_3ONa (по 4 *г* Na и 125 *мл* CH_3OH), упаривают и разбавляют водой, выход диметилового эфира 4-метоксипиридиндикарбоновой-2,6 к-ты (**Vа**, **V** к-та) 94%, т. пл. 125—127° (из воды); из **IVа** — выход 49%. Из **IVа** и C_2H_5ONa аналогично (кипячение 1,5 часа) получают диэтиловый эфир 4-этоксипиридиндикарбоновой-2,6 к-ты (**VIа**, **VI** к-та), выход 69%, т. пл. 85° (из гептана). При смешении 66,4 *г* **IVа** в 300 *мл* спирта с 35 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ осаждается дигидразид **IV**, выход 80,5%, т. пл. 300° (из воды). Аналогично из **Vа** (кипячение 1,5 часа) получают дигидразид **V**, выход 84,5%, т. пл. 252—254° (из воды). Кипячение 1,5 часа **VIа** с избытком $N_2H_4 \cdot H_2O$ приводит к дигидразиду **VI**, выход 90,5%, т. пл. 229—230° (из воды). К р-ру 42 *г* дигидразида **IV** в 360 *мл* 10%-ной HCl прибавляют (10—15°, 75 мин.) р-р 30 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды, через 1 час полученный диазид (41,5 *г*) в 550 *мл* абс. спирта кипятят 4 часа и упаривают до 150 *мл*, выход 4-хлор-2,6-дикарбэтоксиамидопиридина (**VII**) 42,5%. При разложении диазида **IV** в *изо*-C_3H_7OH получают 4-хлор-2,6-дикарбизопропоксиамидопиридин, выход 36%, т. пл. 118,5° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично получены: 4-метокси-2,6-дикарбэтоксиамидопиридин (**VIII**), выход 22%, т. пл. 142—144° (из разб. сп.), 4-метокси-2,6-дикарбметоксиамидопиридин, выход 30,8%, т. пл. 205° (из 50%-ной CH_3COOH), и 4-этокси-2,6-дикарбэтоксиамидопиридин (**IX**), выход 61,5%, т. пл. 128,5° (из разб. сп.). 8 *г* **VII** и 10 *г* KOH в 180 *мл* спирта кипятят 3 часа, осадок кипятят 30 мин. с 25 *мл* воды и получают **IIа**, выход 62,5%, т. пл. 102,5° (из бзл. и возгонки при 78°/0,2 *мм*), из диазида **IV** и CH_3COOH выход **IIа** 43,5%; диацетильное производное (ДП) ($(CH_3CO)_2O$, следы H_2SO_4), выход 88%, т. пл. 206—208° (из воды). Из 2 *г* **VIII**, 2 *г* KOH и 50 *мл* спирта (кипячение 3 часа) выделяют 4-метокси-2,6-диаминопиридин, выход 65,5%, т. пл. 132—134° (из бзл.); ДП, выход 96%, т. пл. 181,5—183° (из воды). Аналогично **IIа** из **IX** получен **IIб**, выход 91%, т. пл. 134—135° (из воды); ДП, выход 74%, т. пл. 60—70° (из воды). При кипячении 5 час. 15,9 *г* **VIII** с 8 *г* KOH в 125 *мл* спирта выделяют 4-метокси-2-амино-6-карбэтоксиамидопиридин, выход 28%, т. пл. 120,5—121,5° (из бзл.); ДП, выход 93%, т. пл. 147—149° (из разб. сп.). 10 *г* диазида **V**, 55 *мл* лед. CH_3COOH и 11 *мл* воды нагревают при ~ 100° (выделение газа) и упаривают до начала кристаллизации 4-метокси-2-аминопиколиновой к-ты, выход 46%, т. пл. 280—282° (из 50%-ной CH_3COOH и воды); метиловый эфир (избыток CH_2N_2), т. пл. 129—131° (из бзл.). К суспензии 1,44 *г* **IIа** в 10 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды прибавляют диазораствор (из 0,9 *г* анилина, 5 *мл* конц. HCl, 15 *мл* воды и 0,7 *г* $NaNO_2$) и через 12 час. 20 *г* CH_3COONa в 30 *мл* воды, получают 3-фенилазо-**IIа**, выход 97%, т. пл. 157—158° (из разб. сп.). Из 2 *г* последнего в 15 *мл* спирта и 10 *г* $Na_2S_2O_4$ в 10 *мл* воды получают при добавлении 25 *мл* 10%-ного NaOH **IIIа**, выход 50,5%, т. пл. 169—171° (разл.; возгонка); при использовании сульфаниловой к-ты выход 69%. Аналогично получен 3-фенилазо-**IIб** выход 78%, т. пл. 167,5—168,5° (из разб. сп.), и 3-*п*-сульфофенилазо-**IIб**, выход 89%. 1 *г* **IIIа** в 20 *мл* 98%-ной HCOOH кипятят 19 час., упаривают до 10 *мл* и разбавляют водой, выход 5-формамидо-7-хлор-1, 3, 4-имидазопиридина (**X**) 80%, т. пл. >300° (из воды). **X** в 15%-ной HCl нагревают (~ 100°, 30 мин.) и $NaHCO_3$ выделяют осадок, который вновь нагревают с конц. HCl, получают **Iа**, т. пл. 229—231° (из воды). Из **IIб** и $NaNO_2$ в разб. CH_3COOH синтезируют 3-нитрозо-**IIб**, выход 95%, т. разл. >230° (из воды). Из 3-*п*-сульфофенилазо-**IIб** и $Na_2S_2O_4$ в 5%-ном NaOH после экстракции этилацетатом и добавлении спирт. HCl получают дихлоргидрат **IIIб**, выход 50,5%, который выделяют также после восстановления водн. р-ра 3-нитрозо-**IIб** H_2S при 80°. Неочищ. основание **IIIб** (или дихлоргидрат) замыкают с HCOOH и омыляют HCl, выход **Iб** 56%, т. пл. 240—241° (из воды). **Iб** в 48%-ной HBr кипятят 4 часа, осадок нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$ и получают **Iв**, выход 29,5%, т. пл. >300° (моногидрат; из воды). 3-нитро-**IIб** восстанавливают H_2S, конденсируют с HCOOH, неочищ. продукт кипятят с 48%-ной HBr и выделяют **Iв**, выход неочищ. 54%. Б. Дубинин

15396. Исследования в ряду тиохиназолонов. I. Обессеривание некоторых 2-тиохиназолонов-(4) при помощи скелетного никеля. Парканий, Выстрчил (Studie v řadé thiochinazolonů. I. Desulfurace některých 2-thiochinazolonů-(4) raneyovým niklem. Párkányi Cyril, Vystrčil Alois), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 106—110 (чеш.)

Обессериванием 3-замещ. 2-меркаптохиназолонов-4 кипячением 3 часа р-ра или суспензии 0,01 моля соответствующего тиохиназолона в 400—500 *мл* спирта с 15 *г* скелетного Ni W-4, получены 3-замещ. хиназолоны-4. 2-меркаптохиназолон-4 (**I**) и 2-метилмеркаптохиназолон-4 (**II**) также дают 4-оксихиназолин (**III**). Известными методами получены: **I**, т. пл. 298° (из водн. диоксана), **II**, т. пл. 213° (из CH_3OH); 2-меркапто-3-фенилхиназолон-4 (**IV**), т. пл. 299° (из этилацетата); 2-метилмеркапто-3-фенилхиназолон-4 (**V**), т. пл. 128° (из водн. сп.). При кипячении 30 мин. 0,07 моля **IV** в водно-спирт. р-ре 4,3 *г* KOH при помощи $C_6H_5CH_2Cl$ получен с 98%-ным выходом 2-бензилмеркапто-3-фенилхиназолон-4 (**VI**), т. пл. 169,5° (из этилацетата). Р-р 0,062 моля антраниловой к-ты в 150 *мл* спирта кипятят 3 часа с 0,062 моля бензилизотиоцианата, получают 2-меркапто-3-бензилхиназолон-4 (**VII**), выход 28,5%, т. пл. 246—247° (из сп.). Обессериванием **I** и **II** получают **III**, т. пл. 210—212° (из воды), выход 92 и 28,5%; пикрат, т. пл. 201° (из этилацетата). Аналогично из **IV**, **V** и **VI** образуется 3-фенилхиназолон-4, т. пл. 136° (из разб. CH_3COOH), выход 80, 51 и 59%; пикрат, т. пл. 173—174° (из этилацетата). Так же из **VII** получен 3-бензилхиназолон-4, т. пл. 115,5—116,5°

(из смеси этилацетат+петр. эф.), выход 57%; пикрат, т. пл. 162—163° (из этилацетата). Приведены УФ-спектры в-в I, III, IV и VII. Antonin Emr

15397. **Конденсация 1-бензоиламиногуанидина с ацетилацетоном.** Джулиано, Леонарди (Condensazione della 1-benzoil-amminoguanidina con acetilacetone. Giuliano R., Leonardi G.), Farmaco Ed. scient., 1956, 11, № 4, 389—394 (итал.; рез. англ.)

Ацетилацетон (I) реагирует с 1-бензоиламиногуанидином (II) с образованием 2-бензгидразино-4,6-диметилпиримидина (III) и 2-фенил-5,7-диметилтриазоло-(2, 3а)-пиримидина (IV). Строение III подтверждено кислотным гидролизом до C_6H_5COOH и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина (V), который приготовлен встречным синтезом — действием гидразингидрата (VI) на 2-хлор-4,6-диметилпиримидин (VII). V конденсируется с C_6H_5CHO (VIII), образуя бензальгидразинопроизводное (IX). При действии HNO_2 V дает 5,7-диметилтетразоло-(а)-пиримидин (X), который образуется также при р-ции I с аминотетразолом. Строение IV подтверждено встречным синтезом — конденсацией I с 5-амино-3-фенил-1, 2, 4-триазолом (XI) 3,5 г II и 2 г I нагревают 3 часа на водяной бане, получают III, т. пл. 210° (из сп.), из маточного р-ра упариванием выделяют IV, т. пл. 165° (из сп.). IV образуется также при кипячении (12 час.) I с XI в абс. спирте в присутствии пиперидина. 1 г III кипятят 30 мин. с 5 мл HCl, 1 : 1, отделяют C_6H_5COOH, из фильтрата после подщелачивания эфиром извлекают V, т. пл. 164° (из сп. или бзл.). Смешивают VII с избытком VI, получают V. При кипячении V с VIII в течение 2 час. образуется IX, т. пл. 158° (из 80%-ного сп.). Р-р V в разб. CH_3COOH смешивают при 0° со стехиометрич. кол-вом $NaNO_2$, получают X, т. пл. 152° (из воды). Л. Яновская

15398. **О продуктах взаимодействия алифатических диаминов с формальдегидом.** Крессиг (Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd. Krässig Hans), Makromolek. Chem., 1956, 17, № 2, 77—130 (нем.; рез. англ.)

Исследовано взаимодействие алифатич. диаминов с CH_2O (I). При действии N, N′-диметилэтилендиамина (II) на р-р I в диметилформамиде (ДМФ) образуется N, N′-диметилтетрагидроимидазол (III); в отсутствие р-рителя наряду с III образуется циклич. *бис*-метиленди-N, N′-диметилэтилендиамин (IV). N, N′-диметилпропилендиамин (V) реагирует с I в ДМФ, давая N, N′-диметилгексагидропиримидин (VI); в отсутствие р-рителя, кроме VI, образуется также циклич. *бис*-метиленди-N, N′-диметилпропилендиамин. N, N′-диметилтетраметилендиамин (VII) и N, N′-диметилгексаметилендиамин (VIII) реагируют с I с образованием линейных метилен-N, N′-тетраметилендиамина (IX) и метилен-N, N′-гексаметилендиамина (X) соответственно. Взаимодействие монохлоргидрата этилендиамина (XI) с I (соотношение 1 : 1) приводит к образованию не очень стабильного тетрагидроимидазола $\overline{CH_2CH_2NHCH_2NH}$ (XII) или его таутомера $CH_2{=}NCH_2CH_2NH_2$. XII был идентифицирован через его дибензоильное (XIII) и дифенилкарбамидное (XIV) производные. Р-ция монохлоргидрата пропилендиамина с I (соотношение 1 : 1) сопровождается образованием гексагидропиримидина или его таутомера. Взаимодействие монохлоргидрата гексаметилендиамина с I (соотношением 1 : 1) протекает с образованием 1, 3, 5-тригексиламиногексагидротриазина (XV). При действии I на этилендиамин (XVI) (соотношение 2 : 1) получают циклич. *бис*-метилендитетрагидроимидазол (XVII), а также небольшое кол-во нерастворимого аморфного в-ва. XVII является смесью изомеров. XVII с т. пл. 180—196° удалось фракционной кристаллизацией из C_6H_6 разделить на две части, плавящиеся при 214—217° и 175—185°, которые при длительном стоянии или сублимировании превращаются в продукт с т. пл. 180—190°. Восстановлением XVII Zn-пылью получают II, а действием сернистой к-ты на XX получают тетрагидроимидазол-N-метансульфокислоту (XVIII). Взаимодействием пропилендиамина (XIX) с I (соотношение 1 : 2) в ДМФ получают циклич. тетраметилен-тетра-гексагидропиримидин $(\text{-}CH_2NCH_2CH_2CH_2NCH_2)_4$ (XX). Доказательством строения XX служит получение при его восстановлении V, образование гексагидропиримидин-N-метансульфокислоты (XXI) при взаимодействии XX с сернистой к-той и т. д. Взаимодействие тетраметилендиамина (XXII) с I (соотношение 1 : 2) в воде при повышенной т-ре приводит к получению с хорошим выходом аморфного нерастворимого полимера (XXIII). Проведение этой р-ции в органич. р-рителях при охлаждении и постепенном внесении I приводит к образованию, наряду с небольшим кол-вом XXIII, вязкого продукта (XXIV), имеющего состав полимерного *бис*-метиленового соединения: $(H_2C\text{-}N(CH_2)_4N{=}CH_2)_x$. XXIV при нагревании в вакууме превращается в XXIII. Фракционирование XXIV, изучение перехода XXIV в XXIII, определение в XXIV концевых групп р-цией с дифенилкетоном, частичное каталитич. гидрирование XXIV, проведение визкозиметрич. измерений позволили судить о структуре этого полимера. Отсутствие в низкомолекулярных продуктах р-ции метилольных групп позволяет считать, что образование полимеров протекает за счет полимеризации. Взаимодействие гексаметилендиамина (XXV), окта-и декаметилендиаминов с I (соотношение 1 : 2) в воде, C_6H_6 и эфире приводит к образованию белого, нерастворимого аморфного продукта, являющегося полимером *бис*-метиленового соединения (XXVI) $(H_2C\text{-}N(CH_2)_xN\text{-}CH_2)_n$, где $x = 6$, 8, 10. При деполимеризации полимера, полученного из XXV и I, получают VIII, что позволяет считать, что VIII является основой структуры XXVI. На основании проведенного исследования автор предлагает следующий механизм образования поли-*бис*-метилендиаминов. Вначале протекает р-ция: $H_2C{=}O + H_2N(CH_2)_nNH_2 + O{=}CH_2 \rightarrow H_2C{=}N(CH_2)_nN{=}CH_2(A) + 2H_2O$. Соединение A в случае *бис*-метиленэтилендиамина и пропилендиамина, когда нет пространственных препятствий образованию тетрагидромидазолового или гексагидропиримидинового кольца, полимеризуется через N-метиленовый радикал этих циклич. структур с образованием ди-и тетрамерных соединений. В случае *бис*-метиленпроизводных высших диаминов радикалы полимеризуются с образованием трехмерных полимеров. Р-р 0,3 моля II в 500 мл ДМФ и 0,3 моля параформальдегида (XXVII) нагревают 3 часа при 80,° выход III ~ 78%, т. кип. 114°. В отсутствие р-рителя II с I выход III 50% и выход IV 22%, т. кип. 114—116°/12 мм. VI получают аналогично III из 0,2 моля V и 0,2 моля XXVII, выход 90%, т. кип. 125—126°; пикрат VI, т. разл. 150°. Медленно прибавляют 0,1 моля ~ 30%-ного спирт. р-ра формалина к р-ру 0,1 моля VIII в 250 мл C_6H_6 и отгоняют воду и спирт; выход X колич. IX получают аналогично X из 0,1 моля VII. 0,5 моля XVI растворяют в 100 мл воды, 50 мл этого р-ра точно нейтрализуют 1 н. HCl (к-той) и соединяют с другой половиной. К р-ру XI в течение 5 час. при перемешивании и охлаждении прибавляют по каплям 0,5 моля 16,2%-ного р-ра I, затем при охлаждении добавляют 800 г KOH и экстрагируют эфиром, выход XII 30%. Из р-ра 3,6 г XII в 80 мл 2 н. NaOH и 15 г хлористого бензоила получают 6,4 г XII, т. пл. 140—142°, и 3,9 г N, N′-дибензоилэтилендиамина (XXVIII), т. пл. 244—245°. Р-цией 13,4 г XXXIII

с 15 *г* **XXVII** и 1 *мл* 1 н. HCl (к-ты) в 250 *мл* ДМФ (6 час., ~ 100°) получают 2,3 *г* **XXVIII** и 10,2 *г* **XIII**. **XIV** синтезируют из 0,05 моля **XII** и 0,1 моля фенилизоцианата в 60 *мл* эфира; выход неочищ. продукта ~ 85%. Трудно растворимая в спирте часть (5,2 *г*) представляет собой дифенилкарбамидоэтилендиамин, т. пл. 259—260° (из лед. CH_3COOH); легко растворимая часть — **XV**. При 80—85° **XIV** становится просвечивающимся, при 160—165° плавится с окрашиванием. **XV** получают из 0,5 моля **XXV** аналогично **XII**, выход 65%. Гексагидротриазин-1, 3, 5-тригексилфенилмочевину получают из р-ра 0,01 моля **XV** в 50 *мл* эфира и р-ра 0,03 моля фенилизоцианата в 50 *мл* эфира, выход 61%. 1 моль **XVI** при 80° медленно прибавляют к 2 молям полиоксиметилендигидрата в 200 *мл* ДМФ и нагревают 1 час при 100°, выход **XVII** 87,5%, выход аморфного продукта 4%. Действием 20 *мл* конц. HCl (к-ты) на 0,05 моля **XVII** в 50 *мл* воды и 20 *г* Zn-пыли (0°, 1 час) получают **II**, выход 70%, т. кип. 118—119°; пикрат, т. пл. 213—215°. Р-р 2,18 *г* **XVII** и 0,04 моля фенола в 50 *мл* C_6H_6 кипятят 0,5 часа и получают соединение $C_4H_8N_2 \cdot 2C_6H_5OH$. Насыщают р-р 0,1 моля **XVII** в 250 *мл* спирта сухим SO_2-газом при ~ 20° и затем прибавляют рассчитанное кол-во воды; выход дигидрата **XVIII** (**XXIX**) 96,5%. 0,01 моля **XXIX** растворяют в 120 *мл* воды, нейтрализуют 5,6 *г* KOH и прибавляют по каплям р-р 6,5 *г* KCN в 10 *мл* воды. Через 48 час. прибавляют ~ 200 *г* поташа и экстрагируют продукт смесью эфира и C_6H_6 (1 : 1); получают нитрил тетрагидроимидазол-N-уксусной к-ты (**XXX**), который перегнать не удалось. К р-ру 0,5 моля **XIX** в ~ 100 *мл* воды, спирта или ДМФ прибавляют по каплям 1 моль ~ 30%-ного водн. или спирт. р-ра **I** и через 24 часа получают неочищ. **XX**, выход 80—90%, т. пл. 145—160. Фракционной кристаллизацией из C_6H_6 выделяют **XX**, выход 85%, т. пл. 165—168°. Действием 160 *г* Zn-пыли при 0° на р-р 0,05 моля **XX** в 200 *мл* конц. HCl (к-ты) получают **V**, выход 76%, т. кип. 135—138°. **XXI** получают аналогично **XVIII**, выход 95%, т. пл. 161—163°. Нитрил гексагидропиримидин-N-уксусной к-ты получают также как **XXX**, выход 75%. **XXIII** синтезируют из р-ра 0,2 моля **XXII** в ~ 100 *мл* воды и 0,4 моля 38,5%-ного р-ра формалина (60°, 3 часа), выход ~ 60%. Из р-ра 0,2 моля **XXII** в 500 *мл* C_6H_6 и 35,2 *мл* 34%-ного водн. или спирт. р-ра формалина получают **XXIV**, выход почти колич. Действием Zn-пыли и HCl (к-ты) на 0,1 моля **XXIII** получают 8,1 *г* **VII**, т. кип. 166—168°, 51,5°/12 *мм*; N, N′-дибензолсульфопроизводное N, N′-диметилтетраметилендиамина плавится при 151—152°. Тетраметилен-*бис*-иминометансульфокислоту (**XXXI**), получают насыщением 0,1 моля **XXIII** в абс. спирте SO_2 и добавлением необходимого кол-ва воды. **XXXI** сублимируется при ~ 125°. Нейтр-цией **XXXI** спирт. KOH получают K-соль **XXXI** (**XXXII**), выход 90%, т. пл. 152—155°. Из 0,1 моля **XXXII** и 0,2 моля KCN получают нитрил тетраметилен-*бис*-иминоуксусной к-ты (**XXXIII**), выход 85—90%, т. пл. 58—59°. Тетраметилен-*бис*-иминоуксусную к-ту получают омылением **XXXIII** водой и $Ba(OH)_2$, выход 85%, т. пл. 258—259°. Взаимодействием р-ра 0,5 моля **XXV** в 1160 *мл* дистилл. воды и 400 *мл* ~ 30%-ного р-ра формалина получают поли-*бис*-метиленгексаметилендиамин (**XXXIV**), выход 94%. 0,1 моля **XXXIV** и 80 *г* Zn-пыли вносят небольшими порциями при охлаждении в конц. HCl (к-ту) и получают **VIII**, выход 70%, т. кип. 208—210°. Гексаметилен-*бис*-иминометансульфокислоту (**XXXV**) получают насыщением р-ра 0,1 моля **XXXIV** в 250 *мл* водн. эфира SO_2-газом, выход 79%, т. возг. 135°. K-соль **XXXV** получают нейтр-цией **XXXV** спирт. KOH, выход 90%, т. пл. 170—173° (разл.). Нитрил гексаметилен-*бис*-иминоуксусной к-ты (**XXXVI**) синтезируют аналогично **XXXIII**, выход 90%. Гексаметилен-*бис*-иминоуксусную к-ту получают кипячением 0,33 моля **XXXVI** и 140 *г* $Ba(OH)_2$ в 2250 *мл* воды, выход 85%, т. пл. 268—271°. К р-ру 0,3 моля **XXV** в 250 *мл* C_6H_6 прибавляют 140 *мл* 19%-ного р-ра CH_3CHO в C_6H_6 и выдерживают 48 час. при 5°; выход продукта конденсации $(C_{10}H_{20}N_2)_3$ (**XXXVII**) 92,3%. Действием Zn-пыли на р-р **XXXVII** в конц. HCl (к-те) с последующим добавлением KOH получают с выходом ~ 70% продукт, кипящий при 90—100°/12 *мм*, состоящий на 70% из **XXV** и на 30% из N,N′-диэтилгексаметилендиамина. Дибензолсульфопроизводное последнего плавится при 175—178°. Из р-ра 0,2 моля бензальдегида в 20 *мл* спирта и р-ра 0,1 моля **XXV** в 25 *мл* воды получают *бис*-бензилиденгексаметилендиамин (**XXXVIII**). 0,01 моля **XXXVIII** в ~ 30 *мл* безводн. спирта гидрируют в присутствии 0,135 *г* Pt-катализатора и получают N, N′-дибензилгексаметилендиамин, выход 2,72 *г*, т. кип. 215°/12 *мм*. Смесь р-ра 0,01 моля **XXXVIII** в ~ 35 *мл* сухого эфира с незначительным избытком 10%-ного р-ра дифенилкетена в петр. эфире кипятят и после отгонки р-рителя получают продукт р-ции с выходом 26%, т. пл. 173—174°. Кипячением этого продукта с 2 н. HCl (к-той) получают дифенилуксусную к-ту, т пл. 147—149°. С. Виноградова

15399. Синтез дивицина (2,4-диамино-5,6-диоксипиримидина) и других производных 4,5(5,6)-диоксипиримидина. Д е й в о л л, Л е й н и (Synthesis of divicine (2, 4-diamino-5, 6-dihydroxypyrimidine) and other derivatives of 4, 5(5, 6)-dihydroxy primidine. D a v o l l J., L a n e y D. H.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2124—2131 (англ.)

Синтезированы замещ. 5-тетрагидропиранил-′-оксипиримидины (**I**), которые при кислом гидролизе образуют соответствующие 5-оксипиримидины с высокими выходами. 2,4-диамино-5,6-диоксипиримидин (**II**) представляет аглюкон нуклеозида вицина (**III**). Обсуждается строение полученных в-в на основании их УФ-спектров. 9,7 *г* этилового эфира бензилоксиуксусной к-ты прибавляют к 1,15 *г* Na в смеси 25 *мл* абс. эфира и 4 *мл* $HCOOC_2H_5$, через 2 часа р-р выпаривают досуха, прибавляют гуанидин (**IV**) (из 4,8 *г* хлоргидрата в абс. сп. и 1 *экв* C_2H_5ONa) в 80 *мл* абс. спирта, кипятят 2 часа, выпаривают досуха, остаток подкисляют CH_3COOH, получают 2-амино-5-бензилокси-4-оксипиримидин (**V**), выход 65%, т. пл. 245—246° (разл.; >200°; из 50%-ного сп.); приведены УФ = спектры (УФ). 1 *г* **V** в 30 *мл* 50%-ной CH_3COOH гидрируют в присутствии 5%-ного Pd/C, прибавляют разб. H_2SO_4, упаривают, спиртом выделяют сульфат 2-амино-4,5-диоксипиримидина (**VI**), выход 76% УФ. К 100 *г* этилового эфира гликолевой к-ты и 88 *г* 2,3-дигидропирана прибавляют немного *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и получают этиловый эфир тетрагидропиранил-2-оксиуксусной к-ты (**VII**), выход 83%, т. кип. 88°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4415. Аналогично **V** из **VII**, Na, $HCOOC_2H_5$ в эфире и **IV** получают 2-амино-4-окси-**I** (**Iа**), выход 58%, т. пл. 196° (разл.; из 50%-ного сп.); УФ. 9 *г* **Iа** и 70 *мл* 2 н. р-ра H_2SO_4 встряхивают 1 час, получают **VI**, выход 92%; основание, т. разл. >300°. Аналогично **Iа** с применением ацетамидина (кипячение 3 часа) получают 4-окси-2-метил-**I** (**Iб**), выход 42%, т. пл. 141—143°; УФ. **Iб** с 1 н. р-ром H_2SO_4 дает 4,5-диокси-2-метилпиримидин, выход 87%, т. пл. ~310° (разл.; из воды). Аналогично **Iа** из **VII** в эфире, Na и **IV** получают 2-амино-4-окси-5- тетрагидропиранил-2′-окси-6-тетрагидропиранил-2-′оксиметилпиримидин (**VIII**), выход 44%, сжимается при 203—207° (из 80%-ного сп.); УФ **VIII** с 2 н. р-ром H_2SO_4 образует сульфат 2-амино-4,5-диокси-6-оксиметилпиримидин, выход 92%; УФ. Аналогично **VII** из нитрила гликолевой к-ты получают тетрагидропиранил-2-оксиметилцианид (**IX**), выход

87%, т. кип. 76°/1 мм, $n^{20}D$ 1,4453. 28,2 г IX и 194 мл этилового эфира угольной к-ты прибавляют к C_2H_5ONa (из 4,6 г Na), нагревают до 125°, выпаривают досуха, остаток с IV в абс. спирте кипятят 2 часа, выделяют 2,4-диамино-6-окси-I (Iв), выход 27%, т. спекания 121—123° (из разб. $NaHCO_3$); УФ. 1 г Iв и 20 мл 5%-ной CH_3COOH кипятят 10 мин., получают II, выход 61%, т. разл. > 280° (из воды); 3М; сульфат II (IIа), выход 91%. 20 мг III и 0,2 мл 2 н. H_2SO_4 (100°, 15 мин.) дают IIа; УФ. Аналогично Iв IX превращают в цианоэфир, который с мочевиной в абс. спирте (кипячение 6 час.) образует 4-амино-2,6-диокси-I (Iг), выход 25%, т. пл. > 300° (из 50%-ного сп.); УФ. Iг с 2 н. H_2SO_4 образует 4-амино-2, 5, 6-триоксипиримидин, выход 87%; УФ. К 1260 мл лед. CH_3COOH, 320 мл $(CH_3CO)_2O$ и 160 г $CH_2(COOC_2H_5)_2$ прибавляют при 90° 820 г Pb_2PbO_4, нагревают при 100° 3 часа и выделяют диэтиловый эфир ацетоксималоновой к-ты, выход 59%, т. кип. 130—133°/12 мм, который по ранее описанному методу (Bak, Liebigs Ann. Chem., 1939, **537**, 291) превращают в диметиловый эфир тартроновой к-ты, из которого аналогично VII получают диметиловый эфир тетрагидропиранил-2-оксималоновой к-ты (X), выход 69%, т. кип. 126—130°/1,5 мм, $n^{26}D$ 1,4470. 2,32 г X и 10 мл NH_3 (d 0,88) встряхивают, получают диамид тетрагидропиранил-2-оксималоновой к-ты (XI), выход 76%, т. пл. 160—163° (из сп.). Из 11,6 г X, C_2H_5ONa (из 1,15 г Na и 50 мл абс. сп.) и IV в абс. спирте при кипении (4 часа) выделяют 2-амино-4,6-диокси-I (Iд), выход 71%, т. разл. > 290° (осаждают CH_3COOH из щел. р-ра); УФ. Iд с 2 н. H_2SO_4 дает 2-амино-4, 5, 6-триоксипиримидин, выход 74%, т. разл. > 300°; УФ. 1,5 г мочевины в 50 мл абс. спирта прибавляют к Na производному X (из 5,8 г эф.) в 25 мл абс. спирта, нагревают (75—80°, 6 час.), выпаривают досуха, остаток с 20 мл 2 н. H_2SO_4 встряхивают 20 мин. (в отсутствие O_2), обрабатывают 5 мл 10 н. NaOH, затем 3 мл лед. CH_3COOH и 30 мл спирта, оставляют на 3 дня при 0° и добавлением воды выделяют Na-соль диалуровой к-ты, выход 36%; моногидрат диалуровой к-ты, выход 28%, т. разл. 210—215°; УФ. Аналогично с применением тиомочевины получают 4, 5, 6-триокси-5-меркаптопиримидин, выход 24%, т. разл. > 200°; УФ. Аналогично Iд с применением ацетамидина получают 4,6-диокси-2-метил-I, выход 75%, не плавится, УФ; который при кипячении (30 мин.) с 10%-ной CH_3COOH образует 4, 5, 6-триокси-2-метилпиримидин, выход 82% не плавится; УФ. Аналогично Iд с применением бензамидина (кипячение 16 час.) получают 4,6-диокси-2-фенил-I, выход 30%, т. разл. 165°; УФ; который при гидролизе с 10%-ной CH_3COOH образует 4, 5, 6-триокси-2-фенилпиримидин, выход 94%, т. разл. > 230° (из сп.); УФ. К C_2H_5ONa (из 4,6 г Na и 150 мл абс. сп.) прибавляют 20,2 г XI и 11 г $HCOOC_2H_5$, кипятят 2,5 часа и водой выделяют 4,6-диокси-I, выход 64%; УФ; который при гидролизе с 10%-ной CH_3COOH дает 4, 5, 6-триоксипиримидин, выход 56%, не плавится; УФ.

Ю. Розанова

15400. Сравнение реакций бензоина и бензила с формамидом. Гальяс-Нова, Морена-Кальвет, Маркес-Арчилья (Comparacion de las reacciones de benzoina y bencilo con formamida. Gallas Nova G., Morena Calvet M. de la, Marquez Archilla F.), An. Real. soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 11, 633—638 (исп.; рез. англ.)

При взаимодействии формамида (I) и бензоина (II) образуются 4,5-дифенилглиоксалин (III) и 2, 3, 5, 6-тетрафенилпиразин (IV). I с бензилом (V) дает III и 2, 4, 5-трифенилглиоксалин (VI). При проведении р-ции I с V в присутствии $NaHSO_3$, наряду с III, получается IV. Нагревают смесь $(NH_4)_2CO_3$ с HCOOH при 165° до отгонки воды; к полученному I добавляют II и продолжают нагревание (см. Novelli A., Anales Asoc. Quim. Argentina, 1939, **27**, 161), выделяют III, выход 70%, и IV, выход 10%. 20 г II, 35 г I и 22 мл HCOOH при нагревании 10 час. (см. РЖХим, 1954, 12734) дают III, выход 75%, и IV, выход 8%. К I, полученному из $(NH_4)_2CO_3$ и HCOOH (см. ссылку выше), добавляют V смесь нагревают при 185—190° 10 час., осадок промывают эфиром и водой, сушат, обрабатывают горячей 10%-ной HCl, из фильтрата действием NH_4OH получают III, выход 5%; нерастворившийся в HCl остаток VI, выход 40%. Нагревают смесь V, I и 85%-ной HCOOH 10 час. до т-ры 190° (см. ссылку выше), выделяют VI, выход 72%. При кипячении 2 часа смеси V и I (конечная т-ра 190°) получают III с выходом 15% и VI с выходом 70%. При кипячении 12 час. выходы III и VI составляют соответственно 9 и 75%. К смеси 10 г V, 70 мл I и 3 мл HCOOH при 70° добавляют 3 г $NaHSO_3$, кипятят 2 часа (конечная т-ра 180—190°), получают III, выход 65%, и IV, выход 8%; VI в этих условиях совершенно не образуется. III, IV и VI охарактеризованы УФ-спектрами. Обсуждены возможные механизмы образования III, IV и VI при р-ции I с V и II.

Л. Яновская

15401. Использование этилового эфира пировиноградной кислоты для синтеза хиноксалинов. Криппа, Сачердоти (Il piruvato di etile in un caso di sintesi chinossalinica. Crippa Giunio Bruto, Sacerdoti Sergio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 5-6, 348—350 (итал.)

Этиловый эфир пировиноградной к-ты (I) конденсируется с α-фенилазо-β-нафтиламином (II) с образованием этилового эфира 5,6-бензохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (III). При омылении III дает 5,6-бензохиноксалинкарбоновую-2 к-ту (IV), которая легко (210°) декарбоксилируется до 5,6-бензохиноксалина. 5 г II и 6 г I кипятят 3 часа, добавляют 200 мл 15%-ного NaOH, кипятят несколько минут, осадок отделяют и растворяют в кипящей воде, обесцвечивают углем, фильтрат подкисляют HCl, получают IV, т. пл. 195° (из сп.). Для выделения промежуточного III реакционную массу экстрагируют бензином, фильтруют, упаривают и выделяют III, т. пл. 126° (из бзн.); III образуется также из Ag-соли IV при кипячении (1 час) с C_2H_5J.

Л. Яновская

15402. Азотсодержащие гетероконьюгены. II. Пиразины и феназины в синтезе Дильса-Альдера. Лора-Тамайо, Перес-Оссорио, Санс-Бурата (Heteroconjugaciones nitrogenadas. II. Piracinas y fenacinas en la sintesis de Diels-Alder. Lora Tamayo M., Pèrez Ossorio R., Sanz Burata M.), An. Real soc. española fis. y quim. 1954, **B50**, № 11, 865—874 (исп.; рез. англ.)

Малеиновый ангидрид (I), анетол (II), стильбен (III), толан и диметиловый эфир ацетилендикарбоновой к-ты (IV) не конденсируются по схеме диенового синтеза с соединениями, содержащими группировку N=C—c=N, с диметиловым эфиром пиразиндикарбоновой-2,3 к-ты, 2,3-дифенилдигидропиразином (V) и диметиловым эфиром хиноксалиндикарбоновой-2,3 к-ты (VI). Феназин (VII) не реагирует с I и II, а также с IV в бензольном р-ре. Однако в абс. CH_3OH при р-ции 2 ч. VII и 2,1 ч. IV (48 час., 45°) образуется аддукт VII : IV, 1 : 2, т. пл. 233,5° (из CH_3OH). При р-ции VII с IV в абс. этаноле получен аналогичный аддукт, в котором OCH_3-группы замещены на OC_2H_5-группы, т. пл. 107—108° (из сп.). V не реагирует с II и толилхиноном; с IV (2 дня при 50°) образуется смола; с III (14 час., 150°) и с I (безводн. C_6H_6, 5 час., кипячение) дает тетрафенилдипиразин (VIII), т. пл. 284,5—285,5° (из бзл. или хлф. и петр. эф.), что подтверждено сравнением с VIII, полученным по методу Мэсона (Mason,

Dryfoos, J. Chem. Soc., 1893, 1299). **VI** получен по модифицированной методике (Chattway, Jumphry, J. Chem. Soc., 1929, 645) к 25 *г* порошкообразной винной к-ты прибавляют 40 *мл* HNO_3 (*d* 1,38) и 60 *мл* дымящей HNO_3 (38—43°), прибавляют 90 *мл* конц. H_2SO_4, через 3 часа (20°) отделяют осадок и прибавляют его маленькими порциями к измельченному льду, нейтрализуют конц. NH_4OH при т-ре не выше—5°; прибавляют (~ 20°) 32 *г* *о*-фенилендиамина в 200 *мл* слегка подогретой воды, фильтруют, фильтрат насыщают HCl (газ) и оставляют на ~ 12 час. Получают хиноксалиндикарбоновую-2,3 к-ту (**IX**), выход 30%, т. пл. 187° (разл.; из воды); монофенилгидразид к-ты (1 *г* к-ты, 2 *мл* фенилгидразина в 10 *мл* безводн. толуола кипятят 1 час), т. пл. 162,5°(разл.; из сп.); из **IX**, CH_3OH и HCl с выходом 68% получают **VI**, т. пл. 131,5—133°. Восстановление *о*-нитроанилинтолухинона (**X**) (спиртово-аммиачный р-р, насыщ. H_2S, 100°, до 100 час.) дало 1-амино-2-метил-4-окси-9,10-дигидрофеназин (**XI**), т. пл. 230° (разл.), а не 2-метилфеназинхинон (см. Leicester, Ber., 1890, **23**, 2793). Монобензоилпроизводное **XI**, т. пл. 130° (из абс. сп.). **X** получен кипячением (2 часа) толухинона с *о*-нитроанилином (**XII**) в лед. CH_3COOH, т. пл. 163—164° (из сп.). При кипячении (6 час.) *п*-бензохинона с **XII** в воде образовался азотсодержащий неидентифицированный продукт, т. разл. ~360°. Сообщение I см. Estos Anales, 1952, **48B**, 89. Э. Гомес

15403. **Электрофильные реакции замещения в ряду феназина 2. Нитрование феназина и некоторых его производных.** **С е р е б р я н ы й С. Б.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 4, 504—511

Исследованы электрофильные р-ции замещения в ряду феназина (**I**). Показано, что при нитровании β-замещ. **I** NO_2-группа вступает в α-положение, а у α-замещ. **I** — в пара-положение к электродонорному заместителю. Смесь 0,11 моля **I**, 8 молей конц. H_2SO_4 и 0,22 моля HNO_3 (*d* 1,42) нагревают 5 час. до 130°, через 15 мин. охлаждают, выливают в 2 *л* воды и выделяют 1-нитрофеназин (**II**). **II** восстанавливают 51 *г* $SnCl_2$ в 330 *мл* конц. HCl при 70—75° и получают 1-аминофеназин (**III**), выход 15,3%, т. пл. 181—182 хроматография на Al_2O_3; из бзл.); ацетильное производное **III**, т. пл. 173° (из лигр.). Получены следующие нитропроизводные (приведены исходный продукт, т-ра р-ции в °C, нитрующий агент, полученный продукт, выход в %, т. пл. в °C): 0,005 моля 2-метоксифеназина (**IV**),0, $NaNO_2$, 1-нитро-2-метоксифеназин (**V**), 92, 241—242 (из толуола); 0,03 моля 2-оксифеназина, 0, смесь HNO_3 (*d* 1,5) + H_2SO_4, 1-нитро-2-оксифеназин, 93, 218—220; 0,1 моля 9-окиси-**IV**, 70—80, HNO_3(*d* 1,5) + + H_2SO_4, 9 окись **V**, 51, 252—255 (из $C_2H_4Cl_2$); 0,02 моля 9-этилфеназинона-2, 15—20, HNO_3 (*d* 1,5) + + H_2SO_4, 1-нитро-9-этилфеназинон-2, 94, 211—212 (из *н*-C_4H_9OH); 0,03 моля 1-метоксифеназина (**VI**), 0, HNO_3 (*d* 1,5) + H_2SO_4, 1-метокси-4-нитрофеназин (**VII**), 74, 227—230 (из толуола). 0,015 моля 10-окиси **VI**, 90—95, HNO_3 (*d* 1,5) + H_2SO_4, 10-окись **VII**, 55, 230—232 (из $C_2H_4Cl_2$). Р-р 0,3 *г* **V** в 12 *мл* конц. HCl восстанавливают 1,5 *г* $SnCl_2$ и получают 1-амино-2-метоксифеназин (**VIII**), выход 39%, т. пл. 117—119° (из петр. эф.); из 0,54 *г* N-окиси **V** так же получают **VIII**, выход 60%. Восстановлением 1,28 *г* **VII** в 20 *мл* HCl при 70—80° 2,5 *г* Fe получают 1-метокси-4-аминофеназин (**IX**), выход 75%, т. пл. 215—216 (из бзл.); ацетильное производное, т. пл. 237—238°; из 0,3 *г* N-окиси **VII** также получают **IX**, выход 55%. Р-р 0,5 *г* **IX** в 10 *мл* 35%-ной H_3PO_3 кипятят 45 час., получают 1,4-диоксифеназин, выход 0,1 *г*, т. пл. 232—234 (из бзл.); диацетильное производное, т. пл. 196—197° (из сп.). Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 43038. Т. Краснова

15404. **3,4-Дикетоны ряда фуранидина биспиранового типа в синтезе конденсированных гетероциклических систем.** **К о р о б и ц ы н а И. К., Ю р ь е в Ю. К., Ч е б у р к о в Ю. А., Л у к и н а Е. М.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, 2058—2063

Исследовано взаимодействие 2, 2, 5, 5-биспентаметиленфуранидиндиона-3,4 (**I**) и 2, 2, 5, 5-бистетраметиленфуранидиндиона-3,4 (**II**) с *о*-фенилендиамином (**III**), этилендиамином (**IV**), с альдегидами и NH_3, а также с хлоргидратами семикарбазида (**V**) и тиосемикарбазида (**Va**). Из **I** и **II** с **III** получены (2, 2, 4, 4-биспентаметиленфуранидино)-(**VI**)-и (2, 2, 4, 4-бистетраметиленфуранидино)-(**VII**) -(3,4)-хиноксалины. Р-ция **I** и **II** с **IV** приводит к образованию (2, 2, 4, 4-биспентаметиленфуранидино)-(**VIII**)-и (2, 2, 4, 4-бистетраметиленфуранидино)-(**IX**) (3,4)-6,7-дигидропиразина. Взаимодействием **I** с уротропином (**X**) или с NH_3 и C_6H_5CHO получены (4, 4, 6, 6-биспентаметиленфуранидино)-(3,4)-имидазол (**XI**) и соответственно 2-фенил-(4, 4, 6, 6-биспентаметиленфуранидино)-(3,4)-имидазол (**XII**); аналогично из **II** получены (4, 4, 6, 6-бистетраметиленфуранидино)-(3,4)-имидазол (**XIII**) и 2-фенил-(4, 4, 6, 6-бистетраметиленфуранидино)-(3,4)-имидазол (**XIV**). Из **I** и **V** синтезирован моносемикарбазон **I** (**Ia**), замыкающийся действием конц. NaOH в 3-окси-(5, 5, 7, 7-биспентаметиленфуранидино)-(3, 4)-1, 2, 4-триазин (**XV**), а из **I** и **Va** 3-меркапто-(5, 5, 7, 7-биспентаметиленфуранидино)-(3, 4)-1, 2, 4-триазин (**XVI**). Аналогичными р-циями **II** с **V** и **Va** получены 3-окси-(5, 5, 7, 7-бистетраметиленфуранидино)-(3,4)-1, 2, 4-триазин (**XVII**) и 3-меркапто-(5, 5, 7, 7-бистетраметиленфуранидино)-(3,4)-1, 2, 4-триазин (**XVIII**). Нагреванием 15 мин. 0,6 *г* **I** и 0,27 *г* **III** получают **VI**, выход 80%, т. пл. 117,2—117,5°; аналогично из 0,83 *г* **II** и 0,43 *г* **III** получают **VII**, выход 90%, т. пл. 105,5—106°. Нагреванием 0,6 *г* **I** и 0,19*г* моногидрата **IV** получают **VIII**, выход 92%, т. пл. 64°. Нагревают 4,16 *г* **II** с 1,6 *г* моногидрата **IV** извлекают эфиром и перегоняют **IX**, выход 79%, т. кип. 147—148°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5253, d_4^{20} 1,0900. Р-р 11,8 *г* **I**, 1,4 *г* **X** и 25 *г* CH_3COONa в 100 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 2 часа, выливают в 100 *мл* воды, насыщают NH_3 и получают **XI**, выход 81%, т. пл. 213—213,5° (из бзл.). Аналогично из 3 *г* **II**, 0,4 *г* **X** и 9 *г* CH_3COONH_4 получают **XIII**, выход 83%, т. пл. 244,5—245,5° (из $C_2H_4Cl_2$). Из 2.36 *г* **I**, 1,06 *г* C_6H_5CHO и 10 *г* CH_3COONa получают **XII**, выход 62%, т. пл. 230—230,5° (из бзл.), а из 1,04 *г* **II**, 0,55 *г* C_6H_5CHO и 5 *г* CH_3CONH_4 — **IV**, выход 95%, т. пл. 204,5—205,5° (из разб. сп.). Смесь 1,18 *г* **I**, 0,56 *г* **V** и 10 *мл* лед. CH_3COH кипятят 1 час и выливанием в 100*мл* воды выделяют **Ia**, т. пл. 182,5—183,5° (из бзн.). 3-час. кипячением 0,5 *г* **Ia** в 10 *мл* 40%-ного р-ра NaOH получают **XV**, выход 75%, т. пл. 214°. Кипятят 1 час смесь 1,04 *г* **II**, 0,56 *г* **V** и 10 *мл* лед. CH_3COOH, охлаждают, прибавляют 20 *мл* 40%-ного р-ра NaOH, нагревают 2 часа и выделяют **XVII**, выход 65%, т. пл. 194,5—195°. К р-ру 1,3 *г* **II** в 6 *мл* C_5H_5N прибавляют 0,85 *г* **Va** в 3 *мл* воды и отфильтровывают **VIII**, выход 85%, т. пл. 150—151° (из разб. сп.). 1-час кипячением смеси 2,36 *г* **I**, 1,27 *г* **Va** и 15 *мл* лед. CH_3COOH получают 0,3 *г* **XVI**, т. пл. 210,5—211° (из бзн.). Т. Краснова

15405. **Производные птеридина. Часть II. Метилирование 2,4-диокси-6-и-7-фенилптеридина и родственных соединений.** **Д и к, В и д, Л о г а н** (Pteridine derivatives. Part II. Methylation of 2,4-dihydroxy-6-and -7-phenylpteridine, and related topics. **D i c k G. P. G., W o o d H. C. S., L o g a n W. R.**). J. Chem. Soc., 1956, July, 2131—2136 (англ.)

Осуществлены синтезы 6-фенил-(**I**) и 7-фенил-1, 2, 3, 4-тетрагидро-1,3-диметил-2,4-диоксоптеридина (**II**). При обработке **I** и **II** спирт. р-ром щелочи образуются пиразиновые производные. Установлено, что при конденсации 5,6-диаминоурацила (**III**) с фенилглиоксалем

(IV) с последующим метилированием CH_2N_2 образуется смесь **I** и **II**; амид аминомалоновой к-ты (**V**) и **IV** дают амид 3-окси-5-фенилпиразинкарбоновой-2 к-ты (**VI**); 2, 4, 5-триамино-6-оксипиримидин с ω ω-дихлорацетофеноном, **IV** и ω-нитроацетофеноном (промежуточное образование 2,4-диамино-6-окси-5-(2-нитро-1-фенилэтилиденамино)-пиримидина, выход 63%, т. пл. > 300°, который циклизуют $Na_2S_2O_4$) образуют 2-амино-4-окси-6-фенилптеридин, который при обработке р-ром NaOH (170°, 24 часа) дает 3-окси-6-фенилпиразинкарбоновую-2 к-ту (т. пл. 200° (разл.); этиловый эфир, т. пл. 158—159°). При конденсации **III** и **IV** в CH_3COOH по описанному ранее методу (см. часть I РЖХим, 1955, 45930) образуют продукт т. пл. >300° (из $HCON(CH_3)_2$), который при обработке 8 *экв* CH_2N_2 в эфире и CH_3OH дает смесь т. пл. 237—238° (из 80%-ной HCOOH) из 2 ч. **I** и 1 ч. **II**. Такую же смесь можно получить из 5,6-диамино-1,3-диметилурацила (**VII**) в 10%-ной HCl (к-те) и гидрата **IV** (**IVa**). 10 *г* $C_6H_5COCH_3$ и 1 *г* 4-амино-1,3-диметил-5-нитрозоурацила (**VIII**) осторожно кипятят 30 мин., отгоняют смесь $C_6H_5COCH_3$-воды, прибавляют ~ 3 *мл* $C_6H_5COCH_3$ и 50 *мл* эфира, получают **II**, выход 35%, т. пл. 298—300° (из 80%-ной HCOOH). **II** получают также из: 1) **IV a** и **VII** в присутствии $NaHSO_3$; 2) **III** и **IV** в р-ре NH_4OH или лучше в присутствии $NaHSO_3$ с последующим метилированием CH_2N_2. Аналогично **II** из 5 *г* фенилацетальдегида и 0,5 *г* **VIII** получают **I**, выход 41%, т. пл. 251—253° (из 80%-ной HCOOH). 0,2 *г* **II** в 200 *мл* спирта и 100 *мл* 0,3 н. спирт. р-ра KOH кипятят 15 мин., нейтрализуют 1,7 *мл* CH_3COOH и выделяют 3-метиламино-5-фенилпиразинкарбоксиметиламид-2 (**IX**), выход 99%, т. пл. 112—114° (из петр. эф.). 1,05 *г* **II** и 1 *г* NaOH в 35 *мл* спирта нагревают при 200° 16 час. в стальной бомбе, при pH 4 выделяют 3-метиламино-5-фенилпиразинкарбоновую-2 к-ту, выход 80%, т. пл. 178—179° (разл.; из сп.); метиловый эфир, т. пл. 134—135°. При аналогичном гидролизе **I** в 0,1 н. спирт. р-ре KOH образует 3-метиламино-6-фенилпиразинкарбоксиметиламид-2, выход 98%, т. пл. 92—94° (из петр. эф.), а в спирт. р-ре NaOH **I** при 140° дает 3-метиламино-6-фенилпиразинкарбоновую-2 к-ту, выход 100%, т. пл. 173—174° (из CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 140—141°. 5,4 *г* **IVa** в 25 *мл* воды и 50 *мл* $NaHSO_3$ (*d* 1,34) оставляют на 45 мин., прибавляют 3,9 *г* **V** в 30 *мл* воды, нагревают 2,5 часа, получают **VI**, выход 62%, т. пл. 252—253° (разл.; из сп.). Аналогично **II** при гидролизе в спирт. р-ре NaOH **VI** (150°, 16 час.) образует 3-окси-5-фенилпиразинкарбоновую-2 к-ту (**X**), выход 93%, т. пл. 217° (разл.; из сп.); этиловый эфир, т. пл. 112—114°. Из **X** и HCl в абс. CH_3OH получают метиловый эфир **X** (**Xa**), выход 92%, т. пл. 172—173° (из хлф.-CH_3OH). 1 *г* **Xa**, 14 *мл* $POCl_3$ и 1 каплю конц. H_2SO_4 нагревают при 115° 30 мин. и в трубке 155° 6 час., выливают на 150 *г* льда, получают 3-хлор-2-метоксикарбонил-5-фенилпиразин (**XI**), выход 87%, т. пл. 81—83° (из хлф.-CH_3OH и CH_3OH), из которого и 33%-ного спирт. р-ра CH_3NH_2 (140°, 6 час.) выделяют **IX**, выход 67%. 0,2 *г* **XI** и 0,5 *г* карбоната гуанидина нагревают при 170—180° 30 мин., прибавляют 40 *мл* воды, нагревают до 95°, подкисляют CH_3COOH до pH 4—5, получают 2-амино-4-окси-7-фенилптеридин, выход 88%, т. пл. > 300° (осаждают CH_3COOH из щел. р-ра при 95—100°).

Ю. Розанова

15406. Синтезы 6-замещенных пуринов. **Буллок, Ханд, Стокстад** (Syntheses of 6-substituted purines. **Bullock Milon W., Hand John J., Stokstad E. L. R.**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3693—3696 (англ.)

Конденсацией 6-хлорпурина (**I**) с аминами синтезированы близкие к кинетину 6-ариламинопурины [**II**; арил-фурфурил (**IIa**), N-метилфурфурил (**IIб**), тенил (**IIв**), бензил (**IIг**), *о*-метилбензил (**IIд**), *м*-метилбензил (**IIе**), *п*-метилбензил (**IIж**), N-бензилметил (**IIз**), α-фенилэтил (**IIи**); 2-пиридилметил (**IIк**), 3-пиридилметил (**IIл**), 4-пиридилметил (**IIм**), карбметоксиметил (**IIн**)]; конденсацией **I** с меркаптидами получены серусодержащие аналоги **II**: 6-арилтиопурины [(**III**), арил=фурфурил (**IIIa**), тетрагидротенил (**IIIб**), бензил (**IIIв**)]. Исследованы УФ-спектры **II** и **III**. Исходные *о*-метилбензиламин, т. кип. 204—206°, $n^{21}D$ 1,5420; *м*-метилбензиламин (**IV**), т. кип. 202—206°, $n^{21}D$ 1,5348; *п*-метилбензиламин, т. кип. 92°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5340, 2-аминометилпиридин, т. кип. 85°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5378, d_4^{20} 1,105, дихлоргидрат, т. пл. 225—231° (из воды), и 4-аминометилпиридин, т. кип. 114°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5500, получены восстановлением $LiAlH_4$ соответствующих нитрилов; 3-аминометилпиридин (**V**), т. кип. 114°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5505, получен каталитич. восстановлением 3-цианопиридина (**VI**); N-метилфурфуриламин (**VII**), т. кип. 58°/24 *мм*, $n^{20}D$ 1,4725, синтезирован из фурфурола и $(CH_3)_3N$ в присутствии Pd/C; 2-меркаптометилтетрагидротиофен (**VIII**) — взаимодействием тетрагидрофурфурилового спирта (**IX**) с тиомочевиной в присутствии HBr, причем образуется также в-во, т. кип. 99—101°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5162, являющееся, вероятно, 2-меркаптопентандиолом-1,5. К 38 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* эфира постепенно приливают 0,854 моля *м*-толунитрила в 150 *мл* эфира, смесь кипятят 30 мин., добавляют 20 *мл* воды, затем ~ 150 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, эфир. р-р перегоняют и получают **IV**, выход 67,6%. 0,96 моля **VI** в 250 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3, гидрируют над 10 *г* скелетного Ni (8 час., 70 *ат*, 20°) и получают **V**, выход 37,4%. К кипящей смеси 0,5 моля фурфурола и 1,5 моля 25%-ного р-ра $N(CH_3)_3$ добавляют 5 *г* 5%-ного Pd/C, встряхивают 16—18 час. при 2—4 *ат* и получают **VII**, выход 52%. 1 моль **IX**, 3 моля тиомочевины и 422 *г* 48%-ного р-ра HBr кипятят 18 час., приливают р-р 2,5 *г* NaOH в 0,2 *л* воды, кипятят 1 час, подкисляют р-ром HCl, продукт извлекают этилацетатом, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте, р-р перегоняют и получают **VIII**, выход 5%, т. тип. 95—96°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5669. 19,4 ммоля **I**, 30 *мл* метилцеллосольва (**X**) и 0,065 моля фурфуриламина кипятят 2 часа и получают **IIa**, выход 95,5%, т. пл. 268°; аналогично получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IIд**, 79,5, 243—244; **IIж**, 88,5, 263; **IIз**, 63,5, 114,5—115; **IIи**, 70, 199—202; **IIк**, 55, 245—246; **IIл**, 70,5, 257, хлоргидрат, т. пл. 278—279° (из CH_3COOH); **IIм**, 59, 250—251. 12,9 ммоля **I**, 0,027 моля **VII** и 10 *мл* **X** кипятят 90 мин., отгоняют в вакууме р-ритель, остаток растирают с 25 *мл* воды и отделяют **IIб**, выход 80,2%, т. пл. 210—211°; аналогично получают **IIв**, 87,5, 241,5—242; **IIг**, 92,5, 231; **IIе**, 91, 233—234. 0,052 моля хлоргидрата метилового эфира глицина в 50 *мл* CH_3OH нейтрализуют 2,8 *г* CH_3ONa, отделяют NaCl, р-р приливают к 0,0129 моля **I** в 20 *мл* **X**, отгоняют CH_3OH, нагревают 1,5 часа при 125°, отделяют при 20° неидентифицированное в-во, т. пл. 310—312°, фильтрат упаривают досуха, остаток смешивают с водой и получают **IIн**, выход 41%, т. пл. 238° (из сп.). К р-ру 0,625 *г* Na в 20 *мл* **X** добавляют 0,026 моля фурфурилмеркаптана, затем 12,9 моля **I**, кипятят 1,5 часа, оставляют на ночь, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с водой, нейтрализуют и получают **IIIa**, выход 80%, т. пл. 178—178,5° (из сп.); аналогично получают **IIIб**, выход 79%, т. пл. 192,5—194°, и **IIIв**, выход 95,5%, т. пл. 193—194°.

Д. Витковский

15407. Птеридины. XIV. Дальнейшие изучения, связанные с новым подходом к синтезу птеридинов. **Тейлор, Гарленд, Хауэлл** (Pteridines. XIV. Further studies on a new approach to pteridine synthesis. **Taylor E. C., Jr, Garland R**-

bert B., Howell Charles F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 210—213 (англ.)

В связи с синтезом птеридинов (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 3919) изучено взаимодействие бензиламида (**I**), амида (**II**, к-та **IIa**) и тиоамида (**III**) 3-амино-5,6-дифенилпиразинкарбоновой-2 к-ты с C_6H_5COCl (**IV**), CH_3COCl (**V**), C_6H_5NCO (**VI**), C_6H_5NCS (**VII**) и $(CH_3)_2CHNCS$ (**VIII**). **I** и **II** при действии **IV** циклизуются в соответствующие 2, 6, 7-трифенил-(3Н)-птеридинон-4 (**IX**) и 3-бензил-**IX** (**X**). Попытки циклизации **I**, а также **II** $(CH_3CO)_2O$ или **V** привели лишь к соответствующим 3-ацетилпроизводным **I** (**XI**) и **II** (**XII**), нециклизующимся при обработке спирт. NH_3 и при сплавлении в вакууме, что (для **XI**) объясняется неустойчивостью образующегося 2-метил-3-бензил-6,7-дифенил-(3Н)-птеридинона-4. Это подтверждено гидролизом **X** и **XI** C_2H_5ONa в **I**. Из **I** и **II** при взаимодействии (1 час) с **VI** получены 3-(3-фенилуреидо)-производные **I** (**XIII**) и **II** (**XIV**), превращенные также, как и **I** действием полифосфорной к-ты в **II**. При гидролизе **XIV** в **II** выделен 3, 6, 7-трифенил-(1Н, 3Н)-птеридиндион-2,4 (**XV**), полученный также при длительном действии (3 дня) **VI** на **I** или **II**, в то время как циклизация **XIII** $POCl_3$ или спирт. NH_3 была безуспешна. Аналогично **XIV**, при взаимодействии (1 час) **II** с **VII** получено 3-(3-фенилтиоуреидо)-производное **II** (**XVI**); удлинение времени этой р-ции до 3 дней привело к 2-меркапто-3, 6, 7-трифенил-(3Н)-птеридинону-4 (**XVII**). При обработке *н*-бутиламида **IIa** (**XVIII**) **VII** неожиданно получен 2-анилино-3, 6, 7-трифенил-(3Н)-птеридинон-4 (**XIX**). Аналогично **XIII** и **XIV** при действии **VIII** на **I** и **II** получены 3-(3-изопропилуреидо)-производные **I** (**XX**) и **II** (**XXI**), соответственно превращенные при обработке C_2H_5ONa в 2-изопропиламино-3-бензил-6,7-дифенил-(3Н)-птеридинон-4 (**XXII**) и смесь 2-меркапто-3-изопропил-(**XXIII**) и 2-изопропиламино-(**XXIV**)-производных 6,7-дифенил-(3Н)-птеридинона-4. Взаимодействие **III** с **IV** или **VII** привело к соответствующим 2, 6, 7-трифенил-(3Н)-птеридинтиону-4 (**XXV**) и 2-анилино-6,7-дифенил-(3Н)-птеридинтиону-4 (**XXVI**). Попытка получения **XXVI** в присутствии пиридина привела к неизвестному в-ву (т. пл. 369—370°) общей ф-лы $C_{47}H_{33}N_9O$. Смесь 1,509 *г* **II** и 10 *мл* **IV** кипятят 4 часа, прибавляют 250 *мл* петр. эфира, выход **IX** 60%, т. пл. 290° (из $HCON(CH_3)_2$). Аналогично из 0,519 *г* **I** и 5 *мл* **IV** получают **X**, выход 72%, т. пл. 227,5—228,4° (из хлф.-петр. эф.); из 0,5 *г* **II** и 25 *мл* **V** получают **XII**, выход 63%, т. пл. 207—208° (из хлф.-петр. эф.), из 0,835 *г* **I** при кипячении 4 часа с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* CH_3CN получают **XI**, выход 51%, т. пл. 149—150 (из CH_2Cl_2-петр. эф.). Кипячение (1 час) 2,53 *г* **II** с 5 *мл* **VI** в 25 *мл* сухого пиридина приводит к **XIV**, выход 79%, т. пл. 240,5—241,5° (из воды-$HCON(CH_3)_2$ (р-р А). Аналогично из **I** и **VI** получают **XIII**, выход 98%, т. пл. 210° (из водн. сп.). 0,523 *г* **XIV** нагревают (150°, 2 часа) с 7 *г* полифосфорной к-ты; из осадка при возгонке (200°/2 *мм*) получают **II**, остаток вновь возгоняют (300°/0,2 *мм*), получают **XV**, т. пл. 327—238° (разл.). Смесь 0,97 *г* **II**, 2 *мл* **VI** и 10 *мл* пиридина кипятят 3 дня, выход **XV** 32%. Из **II** и **VII** в пиридине (1 час) получают **XVI**, выход 87%, т. пл. 233° (из р-ра А); удлинение кипячения до 3 дней приводит к **XVII**, выход 80%, т. пл. 301—302° (из р-ра А). Аналогично **XVII** (4 дня) из **XVIII** и **VII** получают **XIX**, выход 42%, т. пл. 323—324° (из р-ра А); из **II** и **VIII** (2 дня) получают **XXI**, выход 58%, т. пл. 251—252° (из CH_2Cl_2-циклогексана); из **I** получают **XX**, выход 53%, т. пл. 170° (из 70%-ной CH_3COOH). При кипячении (6 час.) 1,24 *г* **XXI** с C_2H_5ONa (из 1 *г* Na и 25 *мл* C_2H_5OH) выделяют **XXIII**, выход 15%, т. пл. 270° (из водн. сп.); из фильтрата при подкислении конц. HCl получают **XXIV**, выход 64%, т. пл. 324—325° (из водн. сп.). Из C_2H_5ONa (0,1 *г* Na и 5 *мл* C_2H_5OH) и 0,39 *г* **XX** (3 часа) получают **XXII**, выход 83%, т. пл. 305—307° (из р-ра А). Смесь 1,1 *г* **III** с 10 *мл* **IV** кипятят 1,5 часа, охлаждают, прибавляют 50 *мл* спирта, вновь кипятят 1 час, получают **XXV**, т. пл. 323—324°. Из **III** и **VII** в пиридине (36 час.) получают **XXVI**, выход 84%, т. пл. 261—262° (из пиридина-петр. эф.). Р. Глушков

15408. Исследование барбитуровой кислоты и ее производных. Сообщение XIV. Синтез новой тригетероциклической системы с пиридо-пиримидино-пиридазоновой структурой. Риди, Папини, Кекки (Ricerche sopra l'acido barbiturico e suoi derivati. Nota XIV. Sintesi di un nuovo sistema tri-eterociclico di struttura pirido-pirimidino-piridazonica. Ridi Mario, Papini Piero, Checchi Silvio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 5-6, 428—439 (итал.)

1-фенил-3-метил-6-иминобарбитуровая к-та (**I**) конденсируется с ацетонощавелевым эфиром (**II**), образуя этиловый эфир (1-метил-3-фенил-2,6-дикетогексагидро-4,5 : 2', 3'-(6'-метил)-пиридо)-карбоновой —4' к-ты (**III** R = C_6H_5, R' = CH_3). Аналогично при конденсации 1-фенил-6-иминобарбитуровой, 1-(4'-этоксифенил)-6-иминобарбитуровой, 1-(4'-этоксифенил)-3-метил-6-иминобарбитуровой, 1-метил-6-иминобарбитуровой и 2,4-дикето-6-иминобарбитуровой к-т с **II** получают **III** (даны R, R', т. пл. в °С (из сп.)): C_6H_5, H (**IV**), 235; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, H (**V**), 220; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, CH_3 (**VI**), 203; CH_3-H (**VII**), 215; H, H (**VIII**), 230. Строение **III** (R = C_6H_5, R' = CH_3) (**IX**) и **IV**—**VIII** подтверждается образованием **IX**, **VI** и **III** (R = R' = CH_3) (**X**), т. пл. 140° (из сп.) при метилировании посредством $(CH_3)_2SO_4$ соответственно **IV**, **V** и **VII** (или **VIII**). Щел. и кислотное омыление **VIII** приводит к (2 6-дикетогексагидро-4,5 : 2', 3'-(6'-метил)-пиридо)-карбоновой-4' к-те (**XI**, R = H, R'= H). Аналогичным путем при омылении **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **IX** и **X** получают соответственно **XI** (даны R, R', т., пл. в °С (из CH_3COOH)): C_6H_5, H (**XII**), 338; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, H (**XIII**), 300; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, CH_3 (**XIV**), 323 (из сп.); CH_3, H (**XV**), 320; C_6H_5, CH_3 (**XVI**), 304—306; CH_3, CH_3 (**XVII**), 280. Строение **XI** (R=R'= H) (**XVIII**) и **XII**—**XVII** подтверждается образованием **XIV**, **XVII** и **XVI** при метилировании **XIII**, **XV** (или **XVIII**) и **XII** посредством $(CH_3)_2SO_4$. При р-ции **IX** с гидразингидратом замыкается пиридазоновое кольцо и получается [{1-метил-3-фенил-2 6-дикетогексагидро} - 4.5 : 2', 3'-{(6'-метил)-пиридо}] - 6,5 : 3'', 4'', 5''-[пиридазон-6''-(1''-H)] (**XIX**, R = C_6H_5, R' = CH_3, R'' = H). Аналогично из **IV**, **V**, **VI** и **VIII** образуются **XIX** (даны R, R', R'', т. пл. в °С (из лед. CH_3COOH)): C_6H_5, H, H, 370 (содержит 1 молекулу кристаллизационной CH_3COOH); *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, H, H, 350 (содержит CH_3COOH); *n*-C_2H_5O, C_6H_4, CH_3, H, 350; H, H, H, 350. При метилировании в 10%-ном KOH посредством $(CH_3)_2SO_4$ (кратковременное нагревание при 40°) **XIX** (R = R'= R''= H) дает **XIX** (R = R'= R'' = CH_3), т. пл. 310° (из сп. и CH_3COOH). Метилирование **XIX** (R = C_6H_5, R' = CH_3, R'' = H) или **XIX** (R = C_6H_5, R' = H, R'' = H) приводит к **XIX** (R = C_6H_5, R' = R'' = CH_3), т. пл. 353°. Аналогично при метилировании **XIX** (R = *n*-$C_2H_5OC_6H_4$; R' = R''=H) или **XIX** (R=*n*-$C_2H_5OC_6H_4$; R' = CH_3; R''= H) образуется **XIX** (R = *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, R' = R'' = CH_3), т. пл. 268° (из CH_3COOH). Ацетилирование **XIX** (R = C_6H_5, R' = CH_3, R'' = H) кипячением с $(CH_3CO)_2O$ в течение 1 часа приводит к **XIX** (R = C_6H_5, R' = CH_3, R'' = $COCH_3$), т. пл. 265—270°. В анало-

гичных условиях из **XIX** ($R = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$; $R' = R'' = H$) образуется **XIX** ($R = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$; $R' = H$; $R'' = COCH_3$), т. пл. 265°, а из **XIX** ($R = C_6H_5$, $R' = R'' = H$) получается **XIX** ($R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = COCH_3$), т. пл. 305°. При кипячении **XIX** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = COCH_3$), **XIX** ($R = n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$, $R' = H$, $R'' = COCH_3$) или **XIX** ($R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = COCH_3$) с 80%-ной CH_3COOH или другими р-рителями, содержащими воду, ацетильная группа отщепляется. Вышеописанные результаты р-ций метилирования и ацетилирования подтверждают структуру **XIX** ·1,2 *г* **I**, 2 *г* P_2O_5 и 2 *г* **II** нагревают 1 час при 120°, фильтруют, промывают продукт р-ции водой, водн. спиртом, разб. CH_3COOH, 1 : 2, получают **IX**, т. пл. 180° (из сп.). **IX** образуется также при кипячении 3 часа в лед. CH_3COOH 1 *г* **I** и 2 *г* **II**. 2 *г* **IX** и 4 *г* гидразингидрата нагревают 1 час при 120°, обрабатывают спиртом, фильтруют, осадок кипятят 30 мин. с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают до малого объема, выделяют **XIX** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = H$), т. пл. 360° (из 75%-ной CH_3COOH). Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 43191. Л. Яновская

15409. Изучение лекарственных веществ гетероциклического ряда. Сообщение 13. 1, 2, 4-триазины. Сообщение 14. Пиразоло-(3, 4-d)-пиримидин. Шмидт, Дрюэ (Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen. Reihe 13. Mitteilung. 1, 2, 4-Triazine. 14. Mitteilung. Pyrazolo-(3, 4-d)-pyrimidine. Schmidt P., Druey J.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1560—1564; 1956, **39**, № 3, 986—991 (нем.)

13. При действии на $H_2N(S)CCOOC_2H_5$ (**I**) 1 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (**II**) с выделением H_2S образуется амидразон щавелевого эфира (**III**), при действии двух молей — гидразидамидразон щавелевой к-ты (**IV**). **III** легко реагирует с 1,2-дикетонами, образуя этиловые эфиры замещ. 1, 2, 4-триазинкарбоновых-3 к-т. В качестве дикетонов могут быть использованы *о*-хиноны. К 0,1 моля **I** в 300 *мл* спирта медленно добавляют 0,1 моля **II**, перемешивают 3 часа, упаривают в вакууме (т. бани 30°—40°), выход **III** 70%, т. пл. 94—95° (из петр. эф.+ CH_2Cl_2; 3 : 1). К 0,2 моля **III** в 200 *мл* спирта добавляют 0,2 моля бензила в 900 *мл* спирта, кипятят 6 час. и упаривают в вакууме. Выход этилового эфира 5,6-дифенил-1, 2, 4-триазинкарбоновой-3 к-ты (**V**) 71%, т. пл. 99—100° (из петр. эф.). Аналогично получен этиловый эфир 5,6-(9′, 10′-фенантрено)-1, 2, 4-триазинкарбоновой-3 к-ты (**VI**), т. пл. 179—181°. При гидролизе **V** 4 н. NaOH получена 5,6-дифенил-1, 2, 4-триазинкарбоновая-3 к-та (**VII**), т.пл. 156—157° (из CCl_4). 1 *г* **VII** нагревают до т-ры плавления, получают 5,6-дифенил-1, 2, 4-триазин, выход 0,6 *г*, т. пл. 110°—111° (из сп.). 0,03 моля **I** растворяют в 150 *мл* спирта и добавляют 0,03 моля **II**, оставляют на 1 час и прибавляют 0,033 моля диацетила, перемешивают 1 час при ~ 20°, 1 час на водяной бане и упаривают в вакууме, получают этиловый эфир 5,6-диметил-1, 2, 4-триазин-3-карбоновой к-ты, выход 78%, т. кип. 135—136°/0,18 *мм*. К 0,05 моля **I** в 50 *мл* абс. спирта добавляют 0,1 моля **II**, нагревают 20 мин. до 80°; выход **IV** 78%, т. пл.> 300°. При конденсации **IV** с 2 молями *n*-хлорбензальдегида получен ди-(*n*-хлорбензаль)-гидразидамидразон щавелевой к-ты, т. пл. 201—203°. Получены следующие 3, 5, 6-замещ. 1, 2, 4-триазины (перечисляются соответствующие радикалы в положении 3, 5 и 6 и т. пл. °C): $CONH_2$, CH_3, CH_3, 169—171; $CONHNH_2$, CH_3, CH_3, 156—157; $COOC_2H_5$, $n\text{-}C_6H_4Cl$, $n\text{-}C_6H_4Cl$, 138—139. **VI** обладает высокой фунгицидной активностью. Э. Будовский

14. Синтезированы производные пиразоло-(3,4-d)-пиримидина (**I**) — структурные аналоги пурина, для исследования их биологич. свойств. Из диэтилового эфира этоксиметиленциануксусной к-ты (**II**) и $C_6H_5NHNH_2$ (**III**) или NH_2NH_2 получают 2-фенил-(**IV**) и 3-амино-4-карбэтоксипиразол (**V**), которые с $HCONH_2$ дают 1-фенил-(**Iа**) и 4-оксипиразоло-(3,4-d)-пиримидин (**Iб**) соответственно. При получении **V** можно выделить промежуточный этиловый эфир гидразинометиленциануксусной к-ты (**VI**) (в ИК-спектре полоса C—N 4,55μ). Строение **V** подтверждается омылением в к-ту (**VII**) с последующим декарбоксилированием до 3-аминопиразола (**VIII**). Получены следующие **I** (перечисляются R, R′ и т. пл. в °C): SH, H, 265—267; OH, OH 297—298; NH_2, H, 205—206; $NH—NH_2$, H, 180—181; $N(CH_3)_2$, H, 124—125; $NHCH_2C=CHCH=CH—O$, H, 158—160; $NH—C_2H_4—N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, H, 141—143; OCH_3, H, 115—116; $O—C_2H_4—N(CH_3)_2$, H, 150—151; Cl, H, 126—127; NC_5H_{10}, H, 113—114. К 0,1 моля **II** в 100 *мл* абс. спирта прибавляют при охлаждении 0,1 моля гидразингидрата, оставляют на 12 час. при ≃ 20°, упаривают в вакууме, получают **VI**, выход 90%, т. пл. 89—90° (из бзл.). Проведение р-ции при кипячении (6 час.) приводит к **V**, выход 90%, т. пл. 102—103° (из воды). 0,05 моля **V** в 100 *мл* 4 н. NaOH кипятят 2 часа, подкисляют (20°) конц. HCl до pH 5, получают **VII**, выход 80%, т. пл. 120° (разл., из воды), который при нагревании (140—150°, 20 мин.) дает **VIII**, выход 72%, т. кип. 146—148°/11 *мм*; пикрат, т. пл. 212—214° (разл.). 0,1 моля **II** в 100 *мл* спирта и 0,1 моля **III** кипятят 2 часа и выделяют **IV**, выход 91%, т. пл. 99—101° (из этилацетата). 7,7 *г* **V** с 30 *мл* $HCONH_2$ нагревают 8 час. при 190—200°, получают **Iб**, выход 88%, не плавится при 350° (переосаждением при pH 3—4 из разб. NaOH). Аналогично из **IV** (200—210°) получают **Iа**, выход 95%, т. пл. 286—288° (переосаждением при pH3 из 2 н. NaOH). Сообщение 12 см. РЖХим, 1956, 22475. М. Линькова

15410. Химическое и биологическое изучение 1,2-дигидро-*симм*-триазинов. II. Трехкомпонентный синтез. Модест (Chemical and biological studies on 1,2-dihydro-*s*-triazines. II. Threecomponent synthesis. Modest Edward J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 1—13 (англ.)

Описан синтез производных 1,2-дигидро-*симм*-триазина (**I**), которые обладают антивитаминной, антималярийной, антиопухолевой и антикокцидиальной активностями. Соли **I** получают в одну стадию конденсацией эквивалентных кол-в хлоргидрата ариламина с $NCNHC(=NH)NHR^3$ (**II**) и R^1COR^2 (кетон или ароматич. альдегид) (трехкомпонентный синтез) в избытке карбонильного реагента или р-ре спирта в безводн. условиях, обычно при т-ре кипения (выход 30 — 95%). Дихлоргидраты **I** образуются только в неводн. р-рах. Получены следующие **I** (перечисляются R, R¹, R², R³ и т. пл. в °C (из воды): H, CH_3, CH_3, H, 200—203 (**Iа**); 4-CH_3, CH_3, CH_3, H, 206—208, 4-Cl, CH_3, CH_3, H, 210—215 (**Iб**); 4-Br, CH_3, CH_3, H, 203—208; 4-NO_2, CH_3, CH_3, H, 202—205 (**Iв**); 4-$COOC_2H_5$, CH_3, CH_3, H, 189—191 (**Iг**); 4-$CONH_2$, CH_3, CH_3, H, 210—212 (из 70%-ного сп.) (**Iд**); 4-COOH, CH_3, CH_3, H, 200—210 (сублимация) (**Iе**); 2-CH_3, CH_3, CH_3, H, 224—226; 2-Cl, CH_3, CH_3, H, 217—221; 2-Br, CH_3, CH_3, H, 217—222; 3-Cl, CH_3, CH_3, H, 195—200; H, CH_3, CH_3, CH_3, 170—172 (из *н*-C_4H_9OH); 2,4-Cl_2, CH_3, CH_3, H, 204—208; 2,5-Cl_2, CH_3, CH_3, H, 186—196; 3,4-Cl_2, CH_3, CH_3, H, 207—212; 4-Cl, $R^1R^2 = —(CH_2)_4—$, H, 212—216; 4-Cl, $R^1R^2 = —(CH_2)_5—$, H, 224—226; 4-Cl, CH_3, C_2H_5, H, 196—201 (**Iж**); 3,4-Cl_2, CH_3, C_2H_5, H, 202—208; 4-Cl, CH_3, *н*-C_3H_7, H, 188—192 (**Iз**); 4-Cl, C_2H_5, C_2H_5, H, 172—180 (**Iи**); H, H, C_6H_5, H,

215—220; 4-Cl, H, C_6H_5, H, 217—221; 4-Cl, H, C_6H_5, CH_3, 186—194 (Iк); 4-Cl, H, 2-Cl, C_6H_4, H, 221—224; 2,4-Cl_2, H, C_6H_5, H, 217—221; 2,5-Cl_2, H, C_6H_5, H, 211—216; 3,4-Cl_2, H, C_6H_5, H, 213—217. Р-ция не идет с ароматич. кетонами и алифатич. альдегидами. С увеличением мол. веса гомологами ацетона выход I быстро падает и, как главные продукты, образуются арилбигуаниды *n*-$R^1C_6H_4$—$N(R^2)C(=NH)NHC(=NR^3)NR^4R^5$ (III) даже и при низкой т-ре. В случае Iв при нагревании происходит отщепление ацетона с образованием III ($R^1 = NO_2$; $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$ (IIIa). Конденсация с N-метиланилином (IV), N′N′-диметил- и N^1N^2-диметилдициандиамидом, в которых блокирующие CH_3-группы исключают образование I, приводит к соответствующим III, что служит подтверждением строения I. Хлоргидраты III получают с выходом 34—85% при взаимодействии хлоргидрата ариламина (или ариламин + конц. HCl) с II в водн. р-ре (перечисляются R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 и т. пл. в °C): Cl, H, H, CH_3, H, 110—115 (из воды) (IIIб); H, CH_3, H, H, H, 200—203 (из *н*-C_3H_7OH) (IIIв); свободное основание IIIв·H_2O, 94—96 (из воды); Cl, H, CH_3, CH_3, H, 251—253 (из воды); H, H, H, CH_3, CH_3, 251—253 (из воды) (IIIг); свободное основание IIIг, 125—126 (из воды); IIIa, 268—270 (из 70%-ного сп.). Свободные основания I менее устойчивы, чем их хлоргидраты и приготовлены при осторожной нейтр-ции последних NaOH, NH_4OH или $Ba(OH)_2$. Как хлоргидраты, так и свободные основания I при т-ре плавления, нагревании в избытке щелочи или продолжительном хранении в щел. р-ре претерпевают внутримолекулярную перегруппировку с образованием изомерных биологически неактивных анилинодигидротриазинов *n*-$R^1C_6H_4NR^2C = NC(NR^4R^5) = N(CH_3)_2NR^3$(y) (метод А).

Последние получены также при конденсации III с карбонильными соединениями как в присутствии основных и слабокислых катализаторов, так и в отсутствие их (метод Б). С сильнокислыми катализаторами имеет место образование I (см. сообщение III). Получены следующие V (перечисляются R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, метод, т. пл. в °C): H, H, H, H, H, А, Б, 187—189 (из воды) (Va); Cl, H, H, H, H, А, Б, 130—133 (гидрат, из сп.) (Vб); $COOC_2H_5$, H, H, H, H, А, 123—128 (сольват, из сп.) (Vв); COOH, H, H, H, H, А, 340—346 (возгонка) (Vг); H, CH_3, H, H, H, Б, 240—241 (из *н*-C_4H_9OH) (Vд·HCl); Cl, H, H, CH_3, H, Б, 122—127 (хлоргидрат, из воды) (Ve); H, H, H, CH_3, CH_3, Б, 155—158 (из воды) (Vж); H, H, CH_3, H, H, Б, 204—206 (Vз). Конденсация ацетона с IIIв, IIIб и IIIг и N′-фенил-N^2-метилбигуанидом (VI) с образованием Vд, Vг, Vж и Vз соответственно подтверждает строение последних. Успешная конденсация ацетона с N^5-метил- и N^5, N^5-диметил-III с образованием I и отсутствие р-ции с N′-метил- и N^4, N^5-диметил-III служит дальнейшим подтверждением их строения. I и V различались УФ-спектрами, а III также образованием комплекса с $Cu(NH_3)_4$. Потенциометрич. титрованием найдено: pK_a Vб равно 10,4, а pK'_a Iб — 11,2. *n*-Нитроанилин, конц. HCl и II ($R^3 = H$) (по 0,05 моля) в 100 *мл* ацетона перемешивают 6 час. Получают смесь Iв и IIIa. 1 *г* смеси встряхивают с 25 *мл* воды 15 мин., фильтрат лиофилизуют, операцию повторяют, получают хлоргидрат Iв. Кристаллизация Iв из воды или разб. спирта приводит к IIIa. Из 0,05 моля *n*-хлоранилина (VII), 0,05 моля конц. HCl, 0,0535 моля II ($R^3 = H$), 40 *мл* $CH_3COC_2H_5$ в 10 *мл* абс. спирта (перемешивают 24 часа) выделяют хлоргидрат Iж, выход 50%. Аналогично из $CH_3COC_3H_7$-*н* получают (~0°, 3 месяца) хлоргидрат Iз, выход 17%. Из 0,2 моля хлоргидрата VII, 0,214 моля II и $C_2H_5COC_2H_5$ (~20°, 3 дня) получают 32,2 *г* *n*-хлорфенилбигуанида и из фильтрата — хлоргидрат Iи, выход 1,4 *г*. Нитрат Iб, выход 72%, т. пл. 198—199° (из воды). Пикрат Iб, выход 98%, т. пл. 202—203° (из сп.). Из хлоргидрата Iб и $NaNO_2$ в воде получают нитрит Iб, выход 48%, т. пл. 163—166° (из воды); Iб·H_2CO_3, т. пл. 194—197°. Из хлоргидрата Iб и HCl-газа в ацетоне получают дихлоргидрат Iб, т. пл. 196°. VII, конц. HCl, II ($R^3 = CH_3$) (по 0,1 моля) и 0,15 моля C_6H_5CHO в 50 *мл* спирта кипятят 6 час. и оставляют на воздухе, через месяц получают хлоргидрат Iк, выход 19%. Из хлоргидрата Iб и р-ра $Ba(OH)_2$ получают Iб, т. пл. 136—144°. Аналогично получают Ia, т. пл. 142—151° (возгонка). Из хлоргидрата Iг и конц. NH_4OH при 40° и pH 9 получают Iг, т. пл. 155—160° (разл.). Аналогично получают Iд, т. пл. 212—214 (разл.). Хлоргидрат Ie при кристаллизации из воды дает Ie, т. пл. 346—348. 5 н. NaOH прибавляют к 1 *г* хлоргидрата Iб в 40 *мл* 50%-ного спирта до pH 11, кипятят 1 час и получают Vб, выход 90%. Vб с HCl-газом дает хлоргидрат Vб, т. пл. 214°, при кристаллизации из воды переходит в хлоргидрат Vб, т. пл. 128—132°. Нитрат Vб, т. пл. 177—179° (из абс. сп.). Из 1,49 *г* хлоргидрата Ie и 85 *мл* 0,1 н. NaOH (~100°, 1 час) при pH 8 выделяют Vг, выход 75%. 50,26 *г* фенилбигуанида, 260 *мл* ацетона и 4 *мл* пиперидина (VIII) кипятят 17 час. и упаривают в вакууме, получают Va, выход 64%. Аналогично из IIIв и ацетона (кипячение 3 дня) при pH 4,5 выделяют Vд, выход 54%; из IIIб (кипячение 7 дней) получают Ve, выход 47%; из IIIг (кипячение 7 дней) получают Vж, выход 35%. 0,002 моля неочищ. VI, полученного методом, описанным ранее (Crowther A. F. и др., J., Chem. Soc., 1948, 1636), 0,03 *мл* VIII и 10 *мл* ацетона кипятят 5 дней и через 3 дня (~0°) получают Vз, выход 19%. Vв получают при кристаллизации Iг из спирта. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 855. М. Линькова

15411. Химическое и биологическое изучение 1,2-дигидро-*симм*-триазинов. III. Двухкомпонентный синтез. Модест, Левин (Chemical and biological studies on 1,2-dihydro-*s*-triazines. III. Two-component synthesis. Modest Edward J., Levine Philip), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 14—20 (англ.)

Продолжалось исследование 1,2-дигидро-*симм*-триазинов $RC_6H_4NC(NHR^1) = NC(NR^2R^3) = NCR^4R^5$ (I) (см. пред. реф.). Соли I получают при конденсации арилзамещ. бигуанида (II) с кетоном или альдегидом в присутствии 1,5—2 *экв* сильной к-ты (HCl, HNO_3, пикриновая) при кипячении в р-ре спирта или избытке самого карбонильного реагента (КА) в безводн. условиях в среднем с 75%-ным выходом (двухкомпонентный синтез). Продолжительность р-ции и т-ра зависит от гомогенности реакционной среды и активности КА (алифатич. альдегиды > ароматич. альдегиды > кетоны) (исключения см. ниже). Показано, что присутствующая в этой р-ции к-та является катализатором (р-ция не идет с 1 *экв*, но достаточен избыток ее в 1%). Получены следующие хлоргидраты I, где $R' = R^2 = R^3 = H$ (перечисляются R, R^4, R^5 и т. пл. в °C): H, CH_3, CH_3, —, пикрат, т. пл. 208—209° (возгонка); 4′-(4,6-диамино)-1,2-дигидро-2,2-диметил-*симм*-триазинил-1, CH_3, CH_3, 299—300 (дихлоргидрат, из воды) (Ia); H, CH_3, CH_3 ($R^1 = CH_3$), —, пикрат т. пл. 209—210 (из сп.) (Iб); H, CH_3, CH_3 ($R^2 = R^3 = CH_3$), 220—221 (дихлоргидрат, из *н*-C_3H_7OH-эф.) (Iв); 2-CH_3, -$(CH_2)_4$—, 218—223 (из воды); H, CH_3, C_2H_5, 204—206 (из воды) (Iг); 4-Cl, H, CH_3, 236—238 (из воды); 3,4-Cl_2, H, CH_3, 228—230 (из 10%-ного сп.); 4-Cl, H, C_2H_5, 236—237 (из 10%-ного сп.) основание, 164—167 (Iд); 3,4-Cl_2, H, C_2H_5, 229—231 (из 10%-ного сп.); H, H, *н*-C_3H_7, 226—227 (из воды); 4-OCH_3, H, *н*-C_3H_7, 127—128 (из *н*-пропанола); 4-Cl, H, *н*-C_3H_7, 225—226 (из воды); 2-CH_3, H, *н*-C_3H_7, 241—243

(из воды); 3,4-Cl_2, H, *н*-C_3H_7, 224—227 (из 15%-ного сп.), 4-Cl, H, *изо*-C_3H_7, 226—227 (из 10%-ного сп.); 3,4-Cl_2, H, *изо*-C_3H_7, 228—230 (из 10%-ного сп.); 4-Cl, H, *н*-C_6H_{13}, 220—222 (из воды); H, H, C_6H_5, 158—162 (**Iе**). Чрезвычайно низкие выходы **I** были получены при конденсации при≃20—35° *п*-нитрофенил-**II** с ацетоном и *п*-хлорфенил-**II** с $(C_2H_5)_2CO$ и $CH_3COC_3H_7$-*н*. Соли **I** при осторожной нейтр-ции дают свободные основания. Фенил-**II** с ацетоном в присутствии CH_3COOH образует изомерный 4-амино-6-анилино-2,2-диметил-**I** (пикрат, т. пл. 219—221° (из 85%-ного сп.)). 4-амино-6-(N-метиланилино)-1,2-дигидро-2,2-диметил-*симм*-триазин, как и следовало ожидать, получен и в присутствии HCl из N′-фенил-N′-метил-**II**. Внутримолекулярный изомеризацией из **Iд** и **Iе** соответственно получены 4-амино-6-(*п*-хлоранилино)-2-этил (**IIIа**) и 4-амино-6-анилино-2-фенил-1,2-дигидро-*симм*-триазин (**IIIб**). Последний получен также при конденсации фенил-**II** с C_6H_5CHO в присутствии пиперидина. Высказано предположение, что конденсация между атомами H у N′ и N^4 **II** и кислородом КА имеет сходство с р-цией Манниха. Получены хлоргидраты N′-фенил-N^5-метил-**II** (**IV**) и 3,4-дихлорфенил-**II** (**V**). 0,1 моля хлоргидрата фенил-**II**, 0,05 моля конц. HCl, 0,2 моля $CH_3COC_2H_5$ в 50 *мл* абс. спирта кипятят 4 часа и упаривают в вакууме, получают **Iг**, выход 33%. Дихлоргидрат *п*-бигуанидофенилбигуанида, конц. HCl (по 7 ммолей), 100 *мл* ацетона и 65 *мл* воды кипятят 18 час., получают **Iа**, выход 60%. 5 ммолей хлоргидрата N′-фенил-N^2-метил-**II**, 2,5 ммоля конц. HCl, 2 *мл* ацетона, 6 *мл* абс. спирта кипятят 16 час., упаривают в вакууме досуха, растворяют в 10 *мл* воды, фильтрат обрабатывают при pH 7,0 2 *г* амбрелита IR — 4B (30 мин.) и лиофилизуют, получают **Iб**, выход 82%. Хлоргидрат N′-фенил-N^5,-N^5-диметил-**II**, конц. HCl (по 0,01 моля), 6 *мл* ацетона в в 20 *мл* спирта кипятят 24 часа, упаривают в вакууме до 2 *мл*, получают **Iв**, выход 31%. 0,05 моля фенил-**II**, 0,075 моля C_6H_5CHO, 50 *мл* абс. спирта и 0,5 *мл* пиперидина кипятят 18 час., получают **IIIб**·C_2H_5OH, выход 76%, т. пл. 174—176° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 213—221° (из 10%-ного сп.). К 1 *г* **Iд** в 30 *мл* 50%-ного спирта прибавляют 5 н. NaOH до pH 11, кипятят 1,5 часа, получают **IIIа**, выход 61%, т. пл. 170—175° (т. разл. 128°, не испр.). 9,02 *г* хлоргидрата анилина и 6,85 *г* N′-метилдициандиамида в 28 *мл* воды кипятят 18 час. и упаривают в вакууме досуха; получают **IV**, выход 65%, т. пл. 201—203° (из *н*-C_4H_9OH). 1 моль хлоргидрата 3,4-дихлоранилина, 1,07 моля дициандиамида в 600 *мл* *н*-C_3H_7OH кипятят 17 час., получают **V**, выход 67%, т. пл. 228—230° (из 10%-ного сп.). Основание **V**, т. пл. 156—157° (из *н*-C_3H_7OH). Все т-ры плавления исправлены.

М. Линькова

15412. Расщепление феноксатииноксида-10 *н*-бутиллитием. Гилман, Эйдт (Cleavage of phenoxathiin-10-oxide-by *n*-butyllithium. Gilman Henry, Eidt Scott H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3848—3850 (англ.)

Исследована р-ция расщепления феноксатииноксида-10 (**I**) *н*-C_4H_9Li. При взаимодействии эквимолярных кол-в **I** и *н*-C_4H_9Li при —50° и последующем карбоксилировании продукта р-ции образуются феноксатиин (**II**), феноксатиинкарбоновая-1 к-та (**III**) и продукты их расщепления: дифениловый (**IV**) и 2-карбоксидифениловый (**V**) эфиры; при применении 2 или 3 молей *н*-C_4H_9Li при —50° кроме **II**—**V** получаются 2,2′-дикарбоксидифениловый эфир (**VI**) и *н*-бутилмеркаптан; при —20—+20° с 2 молями *н*-C_4H_9Li образуются **III**, **IV** и **II**. Производные дибензофурана при этих р-циях не образуются. **IV** не металлируется *н*-C_4H_9Li при —50°, что показывает, что расщепление **I** не предшествует металлированию; но при кипячении 130 час. 1 моля **IV** с 2 молями *н*-C_4H_9Li в эфирном р-ре и последующем карбоксилировании получено 0,54 *г* в-ва с т. пл. 115—170° и 0,16 *г* с т. пл. 168—202°, являющихся, по-видимому, смесью **V** и **VI**; образующиеся в этом случае 2-литий-(**VII**) и 2,2-дилитий-(**VIII**)-дифениловые эфиры способны металлировать **I** при т-рах > — 20°, причем образуется 1-карбоксифеноксатииноксид-10 (**IX**); отсутствие **III** в продуктах р-ции показывает, что **I** восстанавливается *н*-C_4H_9Li, а не **VII** или **VIII**; **IX** синтезирован также окислением **III** H_2O_2. К взвеси 0,2 моля **I** в 350 *мл* эфира постепенно добавляют при —50° 3 моля *н*-C_4H_9Li в 543 *мл* эфира, смесь карбоксилируют твердой CO_2, после испарения эфира извлекают петр. эфиром **IV**, выход 13,5%, т. кип. 78—80°, и **II**, выход 24,5%, т. пл. 56—57°; остаток размешивают с водой, р-р подкисляют разб. HCl, продукт растворяют в 150 *мл* горячего C_6H_6 и по охлаждении отделяют **VI**, выход 16,7%, т. пл. 229—230° (из CH_3OH); из фильтрата извлекают 5%-ным р-ром NaOH **V**, выход 11,5%, т. пл. 113—114° (из воды), и **III**, выход 5,5%, т. пл. 223—224,5° (из разб. CH_3COOH); кислый р-р после отделения смеси к-т насыщают NaCl и извлекают пентаном *н*-бутилмеркаптан, выход 6,7%. 0,15 моля **I** в 0,3 *л* эфира и 0,32 моля *н*-C_4H_9Li в 288 *мл* эфира размешивают 20 мин. при —50° и получают (указано в-во, выход в %): **II**, 19,3; **III**, 1,9; **V**, 15,1; **VI**, 13,2. Аналогично из эфирных р-ров 0,1 моля **I** и 0,11 моля *н*-C_4H_9Li (размешивание 1 час при 50±5°) получают (обозначения те же): **II**, 37; **III**, 4,1; **IV**, 17,6; **V**, 8. Смешивают р-ры 0,1 моля **I** и 0,11 моля *н*-C_4H_9Li при —20°, оставляют на 5 час. при —20°, карбоксилируют при 20° и получают (обозначения те же): **II**, 14; **III**, 15,8; **IV**, 42,4. 0,166 моля **IV** в 0,2 *л* эфира и 0,33 моля *н*-C_4H_9Li в 235 *мл* эфира кипятят 130 час., р-р приливают в течение 1 часа при —20° к взвеси 0,1 моля **I** в 0,2 *л* эфира, оставляют на 5 час. при 20±5°, нагревают в течение 1 часа до 20°, карбоксилируют, отгоняют эфир, продукт извлекают петр. эфиром, остаток кипятят со смесью воды с ацетоном, отгоняют ацетон, в р-р пропускают CO_2, отделяют смолистые в-ва, подкисляют, продукт смешивают с C_6H_6, отделяют **IX**, выход 1,5 *г* (разл.; из водн. CH_3OH), и из фильтрата извлекают разб. р-ром NaOH **V**, выход 61,7%. К кипящему р-ру 0,01 моля **III** в 50 *мл* абс. спирта приливают по каплям 6 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, кипятят 3 часа, добавляют 4 *мл* H_2O_2, кипятят 9 час., р-р концентрируют до 15 *мл* и получают **IX**, выход 91,5%.

Д. Витковский

15413. О β-метилизоксазоле. Пино, Эрколи (Sul β-metilisossazolo. Pino Piero, Ercoli Raffaele), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1955, **88**, № 2, 378—388 (итал.)

С целью сравнения с α- и γ-замещ. производными изучены действие щелочей и брома на β-метилизоксазол (**I**), а также его каталитич. гидрирование. **I** менее устойчив к щелочам, чем соответствующие α- и γ-производные. При действии 0,5 н. NaOH (65—70°, 30 мин.) **I** расщепляется по схеме, типичной для α-производных с образованием α-цианпропионового альдегида (**II**), выделенного из реакционной смеси в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 144—145° (из сп.), и анила, т. пл. 155—156° (после возгонки при 110°/0,2 *мм*). При действии C_2H_5ONa в абс. спирте (~ 20°, 48 час.) **I** расщепляется также с образованием **II**. Аналогично при обработке 0,5 н. NaOH (20 час., ~ 20°) или 0,5 н. CH_3ONa в абс. спирте β-фенилизоксазол (**III**) дает фенилцианацетальдегид (**IV**), т. пл. 156°. Анилин не реагирует с **I** (175°, 1,5 часа). При действии на **I** фенилгидразина (170°, 50 мин.) образуется в заметных кол-вах анил **II**. Гидрирование **I** в CH_3OH в присутствии скелетного Ni при обычной т-ре и давлении приводит к моноимиду метилмалонового альдегида, т. пл. 115—116° (из CH_3OH и воды). Последний после кратковременного нагревания с разб. NaOH, подкисления, обработки

анилином и подщелачивания дает дианил метилмалонового диальдегида, т. пл. 135—136°. Аналогично проходит каталитич. гидрирование (Pt из PtO_2 или скелетный Ni) для **III**, однако в этом случае не удается выделить моноимид фенилмалонового альдегида в чистом виде; после обработки неочищ. продукта р-ром NaOH и затем гидразинсульфатом получают β-фенилпиразол, т. пл. 228° (из сп.), что подтверждает ход р-ции гидрирования. В отличие от α- и γ-замещ. **I** очень устойчив к Br_2: в мягких условиях (~ 20°, 36 час.) не изменяется, в жестких (кипячение 40 мин.) разлагается с образованием NH_4Br. Смесь 0,179 моля диэтилацеталя α-метил-β-бромакролеина, 70 *мл* CH_3OH, 20 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ (**V**) и 35 *мл* воды, подкисленной HCl, нагревают 30 мин. при 35—40°, через несколько часов, добавляют 50 *мл* воды и отгоняют. Дистиллат (т. кип. ⩽ 100°) обрабатывают 70 *г* $CdCl_2$, через 2 часа фильтруют, осадок дважды обрабатывают насыщ. р-ром $CdCl_2$ и, наконец, взвесь его в воде перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 90—100°, получают **I**, выход 55%, т. кип. 126,5—127°. 25 *г* **IV** в 250 *мл* спирта гидрируют в присутствии 20 *г* скелетного Co при ~ 20° и 1—3 *ат* (96 час.), фильтруют, удаляют спирт, добавляют 10 *г* щавелевой к-ты и 20 *г* **V**, отгоняют с паром **III**, выход 8 *г*. т. пл. 46° (из *н*-гептана). Л. Яновская

15414. Новые реакции, связанные со щелочной обработкой 3-нитрозооксазолидонов-2. II. Ньюман, Эдуардс (New reactions involving alkaline treatment of 3-nitroso-2-oxazolidones. II. Newman Melvin S., Edwards Walter M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 7, 1840—1845 (англ.)

Изучалось щел. и термич. разложение 3-нитрозооксазолидонов-2 типа (**I**) и (**II**). Показано, что для случая щел. разложения **II** ($R^1 = R^2 =$ алкил или арил) и **II** ($R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$) в водн. или спирт. среде может быть принят механизм образования $R^1R^2C(N_2OH)$-CH_2OCOOH (**III**) и $R^1R^2C^+CH_2OCOOH$ (**IV**). В случае **II** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) наряду с приведенной схемой разложения, приводящей к **IV** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$), возможно превращение **III** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) в непредельный карбонийкатион $C_6H_5CH = CH^+$ (**V**), образование которого предполагалось при щел. разложении **I** ($R^3 = R^4 = H$) (см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4199). Дальнейшие превращения **IV** могут одновременно протекать по направлениям: 1) **IV** → $R^1R^2C = CHOCOOH$ → R^1R^2CHCHO (**VI**); 2) **IV** → $R^1R^2CCH_2OCOO$ (**VII**); 3) **IV** → $R^1 = C(R^2)CH_2OCOOH$ → $R^1 = C(R^2)CH_2OH$ (**VIII**) (в водно-спирт. среде). В среде абс. спирта (ROH) направления (1) и (3) приводят к соответствующим полным эфирам угольной к-ты $R^1R^2C = CHOCOOR$ (**IX**) и соответственно $R^1 = C(R^2)CH_2OCOOR$ (**X**). Превращение **V** может протекать по направлениям (в водно-спирт. среде): 1) **V** → $C_6H_5CH(OH)CH_2OH$ (**XI**); 2) **V** → $C_6H_5COCH_3$ (**XII**), или (в абс. сп.): 1) **V** → $C_6H_5CH(OR)CH_2OCOOR$ (**XIII**); 2) **V** → $C_6H_5C(OR) = CH_2$ (**XIV**). Термич. разложение **II** приводит к образованию соответствующих оксазолидонов-2 (**XV**) и NO (ср. Huisgen R., Reinertshofer J., Liebigs Ann. Chem., 1952, **572**, 197). В тех же условиях **I** ($R_3 = R_4 = H$) наряду с **XV** и NO дают карбониевые соединения и ацетиленовые углеводороды, механизм образования которых не выяснялся. **XV** получают при нагревании β-аминоспиртов с $CO_2(OC_2H_5)_2$ (**XVI**); нитрозирование **XV** дает **II** (см. Homeyer A. H., пат. США 2399118; Chem. Abstrs, 1946, **40**, № 14, 4084). Смесь 1 моля нитроциклогексана, 1,2 моля CH_2O и 10 *мл* 30%-ной KOH в CH_3OH кипятят 15 мин., через сутки при 30—40° подкисляют, 1-нитро-1-оксиметилциклогексан (**XVII**) перегоняют, выход 93%, т. кип. 113—114°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4853, d_{20} 1,1620. 0,3 моля **XVII** в 125 *мл* абс. спирта гидрируют над Ni-Ренея при 80° в течение 30 мин., выход 1-амино-1-оксиметилциклогексана (**XVIII**) 80%, т. кип. 111—114°/13 *мм*. К суспензии 0,5 моля $LiAlH_4$ в 300 *мл* сухого тетрагидрофурана постепенно прибавляют 0,28 моля хлоргидрата этилового эфира α-аминофенилуксусной к-ты, смесь кипятят 1 час, приливают 50 *мл* воды, выход 2-амино-2-фенилэтанола (**XIX**) 85%, т. кип. 104—106°/1 *мм*, т. пл. 48—49,5°; хлоргидрат **XIX**, т. пл. 144—146°. Аналогично из α-аминогидратроговой к-ты синтезируют 2-амино-2-фенилпропанол (**XX**), т. кип. 103—105°/1 *мм*, т. пл. 49—50°; хлоргидрат **XX**, т. пл. 173—174° (разл.). 0,2 моля бензиловой к-ты и 0,3 моля $SOCl_2$ встряхивают при ~20° 8 час., избыток $SOCl_2$, удаляют, остаток охлаждают (~ — 80°), добавляют 50 *г* жидкого NH_3, через 1 час избыток NH_3 испаряют, приливают 100 *мл* конц. HCl (к-ты), р-р упаривают досуха, остаток растворяют в 250 *мл* воды, прибавляют 20 *мл* пиридина, выпадает α-аминодифенилуксусная к-та (**XXI**), выход 65%, т. пл. 244—246° (разл.); хлоргидрат метилового эфира **XXI**, т. пл. 202—203,5°. Восстановление **XXI** $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране при ~20° в течение суток дает 2-амино-2,2-дифенилэтанол (**XXII**), выход 66,8%, т. пл. 132,4—133,2°. Из β-аминоспиртов и **XVI** получают (Homeyer см. выше) **XV**: из **XVIII** — **XV** ($R^1, R^2 = —(CH_2)_5—$), выход, 89%, т. пл. 81—82°; из **XIX**—**XV** ($R^1 = H$, $R^2 = C_6H_5$), выход 92%, т. пл. 136,8—137,8°; из **XX** — **XV** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$), выход 82%, т. пл. 79,6—80°; из **XXII** — **XV** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$), выход 98%, т. пл. 178,4—178,8°; из 2-амино-2-метилпропанола — **XV** ($R^1 = R^2 = CH_3$), выход 86%, т. пл. 55,6—56,4°; из 2-аминобутанола-1 — **XV** ($R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$), выход 74%, масло, $n^{20}D$ 1,4638; из **XVIII** — **XV** ($R^1R^2 = —(CH_2)_5—$), 89, 81—82. Нитрозирование **XV** дает **II** (перечислены R^1, R^2, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 70 (с водн. HNO_2), 95,8—96,4; H, C_2H_5, 84 (водн. HNO_2), т. кип. 110°/1 *мм* (разл.), $n^{20}D$ 1,4720; $—(CH_2)_5—$, 99 (с NOCl), 107,5—108,5; C_6H_5, H, 80 (с NOCl) 83,8—84,6; CH_3, C_6H_5, 98 (с NOCl), 84,6—86; C_6H_5, C_6H_5, 91 (с NOCl), 100,2—101. Р-р 0,1 моля **II** ($R^1 = R^2 = CH_3$) в водн. спирте (10—30% воды) прибавляют по каплям к водн. р-ру K_2CO_3; по окончании выделения N_2 (теоретич. кол-во через 3—4 мин.) смесь нейтрализуют HCl (к-той) и разбавляют 100 *мл* CH_3OH; к части полученного р-ра приливают избыток 0,15 *M* р-ра 2,4-динитрофенилгидразина в 0,6 н. метанольном р-ре H_2SO_4, кипятят 30 мин., через 4 часа отфильтровывают 2,4-динитрофенилгидразон (ДНГ) **VI** ($R^1 = R^2 = CH_3$), выход 38% (здесь и далее считая на исходный **II** (R^1, R^2)), т. пл. 180—181°; 60 *мл* того же р-ра фракционируют на колонке (5—10 т. т.), собирая фракцию с т. кип. 71—80°, из которой высаливают **VIII** ($R^1 = CH_2$, $R^2 = CH_3$), выход 1,8 *г*, т. кип. 100—115°, $n^{20}D$ 1,4211; α-нафтилуретан (НУ), т. пл. 79,6—80,6° (из петр. эф.). Для точного определения **VIII** ($R^1 = CH_2$, $R^2 = CH_3$) 0,028 моля **II** ($R^1 = R^2 = CH_3$) в 30 *мл* эфира встряхивают с 0,5 *мл* 50%-ной KOH, сухой эфирный р-р обрабатывают избытком $LiAlH_4$ и гидрируют над PtO_2 при 4 *ат*, поглощается 0,015 моля H_2 (соответствует 54% **VIII** ($R^1 = CH_2$, $R^2 = CH_3$), выход *изо*-C_4H_9OH 91%. Аналогично разлагают 0,014 моля **II** ($R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$), выход ДНГ **VI** ($R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$) 35%, т. пл. 122—122,5°. 0,035 моля **II** ($R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$) в 30 *мл* эфира встряхивают с 0,5 *мл* 50%-ной KOH, при перегонке сухого эфирного слоя получают **VIII** ($R^1 = C_2H_4$, $R^2 = H$), выход 48%, т. кип. 112—120°, $n^{20}D$ 1,4195; НУ, т. пл. 91,2—91,8°; точное определение кол-ва **VIII** ($R^1 = C_2H_4$, $R^2 = H$), подобно **VIII** ($R^1 = CH_2$, $R^2 = CH_3$), дает 46%

VIII ($R^1 = C_2H_4$, $R^2 = H$), выход $н$-C_4H_9OH 86%; НУ, т. пл. 70—71°. При разложении 0,05 моля **II** (R^1, $R^2 = -(CH_2)_5-$) в 75 *мл* CH_3OH 50%-ным КОН получают ДНГ **VI** (R^1, $R^2 = -(CH_2)_5-$), выход 52%, т. пл. 169—169,5, **VIII** (R^1, $R^2 = -(CH_2)_4-CH$) (45%), т кип. 170—185°; фенилуретан, т. пл. 95—96,6° при колич. определении по указанной выше методике, выход НУ циклогексилкарбинола 74%; НУ, т. пл. 109—109,2°. Разложение 0,075 моля **II** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) в 100 *мл* водн. спирта 20%-ным КОН дает ДНГ **XII** (12%), т. пл. 238—240° (из сп.); из р-ра продуктов разложения **II** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) отгоняют C_2H_5OH, остаток растворяют в эфире, эфирный р-р сушат и охлаждают до —70°, выпадает **XI**, выход 77%, т. пл. 65—67°. Р-р 0,08 моля **II** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$) в 140 *мл* CH_3OH добавляют к 10%-ному КОН, выделяют ДНГ **VI** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$) (22%), т. пл. 134—135° (из сп.); нейтрализованный р-р продуктов разложения **II** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$) фракционируют, собирая **VI** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$) (15%), т. кип. 100—107°/7 *мм*; **VII** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$), выход 59%, т. кип. 90—96°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5131 (ИК-спектр доказывает группу О — СО — О). Омыление **VII** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$) дает 2-фенилпропандиол-1,2 (**XXIII**), т. пл. 42—44°. Р-р 5,0 *г* **XXIII**, 4,3 *г* диэтилкарбоната в 10 *мл* C_6H_6 смешивают с небольшим кол-вом K_2CO_3, смесь кипятят, отгоняя **VII** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$,), выход 93%, т. кип. 135—137°, $n^{25}D$ 1,5202. Разложение 0,0037 моля **II** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$) в 10 *мл* 95%-ного спирта с 3 каплями 50%-ного КОН дает ДНГ **VI**(R^1=R^2=C_6H_5), выход 12%, т. пл. 154—155°, и 0,08 *г* в-ва с т. пл. 245,5—247° (разделены хроматографированием бензольного р-ра на Al_2O_3). 0,074 моля **II** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$) разлагают аналогично вышеописанному, нейтр. р-р упаривают досуха, выход 1,1-дифенилэтандиола-1,2 (**XXIV**) 22%, т. пл. 119—120° (из петр. эф.); маточный р-р от **XXIV** упаривают, получают 0,9 *г* в-ва, т. кип. 200—235°/1 *мм* (по мнению авторов содержит 51% **VII** (R^1, $R^2 = C_6H_5$). К р-ру 0,028 моля **II** ($R^1 = R^2 = CH_3$) в 30 *мл* абс. CH_3OH добавляют при 0° р-р CH_3ONa (из 0,1 *г* Na в 3 *мл* CH_3OH), доводят объем смеси до 40 *мл*, CH_3OH отгоняют, остаток растворяют в эфире, эфирный р-р промывают щелочью и сушат; перегонка дает 1,8 *г* в-ва (**XXV**), т. кип. 135—155°, $n^{20}D$ 1,4170, ИК-спектр $\lambda_{макс}$ 5,70 μ. 1,8 *г* **XXV** кипятят 1 час в 10%-ном метанольном КОН, продукт омыления обрабатывают 2,4-динитрофенилгидразином, выпадает ДНГ **VI** ($R^1 = R^2 = CH_3$), выход 29% (соответствует 29% **IX** ($R^1 = R^2 = CH_3$) в **XXV** до омыления); маточный р-р от ДНГ **VI** ($R^1 = R^2 = CH_3$) извлекают эфиром, сушат и перегоняют, получают **VIII** ($R^1 = CH_2$, $R^2 = CH_3$,), выход 33% (соответствует 33% **X** ($R^1 = CH_2$, R^2=CH_3) в **XXV**). Сходным образом разлагают 0,028 моля **II** (R^1=H, $R^2 = C_2H_5$), после гидролиза 20%-ным КОН в CH_3OH получают ДНГ **VI** (R^1 =H, R^2 =C_2H_5), выход 31%, и **VIII** ($R^1 = C_2H_4$, $R^2 = H$), выход 40%. 0,021 моля **II** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) разлагают C_2H_5ONa в абс. C_2H_5OH подобно **II** ($R^1 = R^2 = CH_3$), перегонка дает 0,43 *г* в-ва, т. кип. 85—100°/10 *мм* (дает в кислой среде ДНГ **XII**), выход 14%, и 3,75*г* (75%) **XIII** ($R = C_2H_5$), т. кип. 114—116°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4861. 0,011 моля **I** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R^3 = R^4 = H$) нагревают 30 мин. при 190—200°; выделившийся газ (246 *мл*) состоит из CO_2, CO и NO; охлажд. твердый остаток обрабатывают смесью 5 *мл* петр. эфира и 1 *мл* спирта, нерастворившийся 5,5-дифенилоксазолидон-2 отфильтровывают, выход 23%, т. пл. 199—201° (из сп.), фильтрат упаривают, остаток переводят в ДНГ, т. пл. 130—195° (2,9 *г*), из которого хроматографированием на Al_2O_3 выделяют ДНГ **VI** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$) (56%) и ДНГ дезоксибензоина (10%), т. пл. 202—204°. В аналогичных условиях 0,024 моля **I** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$, $R^3 = R^4 = H$) образует 410 *мл* газа (в основном NO), 5-метил-5-фенилоксазолидон-2, выход 70,5%, т. пл. 145—147°; из маточного р-ра после упаривания получают, добавляя 2,4-динитрофенилгидразин, 0,5 *г* $HgSO_4$ и 2 *мл* конц. H_2SO_4 (кипячение), ДНГ пропиофенона, выход 1,96 *г* (соответствует 26% 1-фенилпропина). **II** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$) при пиролизе дает **XV** ($R^1 = R^2 = C_6H_5$), выход 87%, т. пл. 175—177°. 0,14 моля **II** ($R^1 = R^2 = CH_3$) нагревают при 200° до прекращения выделения газов, при этом в приемнике, охлаждаемом твердым CO_2, собирается жидкость, из которой получают ДНГ **VI** ($R^1 = R^2 = CH_3$), выход 1,3 *г*; из неперегнавшегося продукта пиролиза выделяют **XV** ($R^1 = R^2 = CH_3$), выход 84%, т. пл. 54—56°. А. Хорлин

15415. Гидролитическое расщепление некоторых сульфонов гетероциклического ряда. III. *п*-Нитрофенилсульфиды и сульфоны бензолов и 4-фенилфталазина. **Беднягина Н. П., Постовский И. Я.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2279—2284

Описан синтез *п*-нитрофенилсульфидов (I) и *п*-нитрофенилсульфонов (II) бензоксазола-2 (**Iа**, выход 80%, т. пл. 94—97° (из сп.); **IIа**, выход 70%, т. пл. 204—205° (из сп.)), бензтиазола-2 (**Iб**, **IIб**), бензимидазола-2 (**Iв**, выход 75%, т. пл. 182—183° (из сп.); **IIв**, выход 70%, т. пл. 222—223° (из сп.)), 4-фенилфталазина-1 (**Iг**, выход 97%, т. пл. 158—160° (из сп.); **IIг**, выход 50%, т. пл. 147—150° (из сп.)) и 1-метилбензимидазола-2 (**IIд**, получен метилированием **IIв** в щел. р-ре действием CH_3J, выход 80%, т. пл. 167—168° (из сп.), **Iв** не метилируется). **I** получены при взаимодействии соответственно 2-хлорбензоксазола (**IIIа**), 2-хлорбензтиазола (**IIIб**), 2-хлорбензимидазола (**IIIв**) и 4-фенил-1-хлорфталазина (**IIIг**) с *п*-$NO_2C_6H_4SNa$ (**IV**) в спирт. р-ре (реакционная способность уменьшается в ряду **IIIа**, **г**, **б**, **в**, а 2-хлор-1-метилбензимидазол с **IV** не реагирует). **II** получены окислением **I**. Найдено, что **I** не изменяется при нагревании с разб. р-рами щелочей или к-т, тогда как **IIа**, **б**, **д**, **г** в этих условиях гидролизуются с образованием *п*-$NO_2C_6H_4SO_2H$ (выделена и идентифицирована в виде продукта присоединения к *п*-бензохинону—2,5-диокси-4-нитродифенилсульфона, т. пл. 210—211° (из 50%-ного сп.), процент гидролизовавшегося **IIа** — **г** соответственно 100, 56, 55, 81. При щел. гидролизе **IIа**, **г** побочно образуются соответственно *о*-аминофенол (выход 80%) и 4-фенилфталазон (выход 97%, т. пл. 232—233°). **IIв** образует с NaOH кристаллич. Na-соль, которая при нагревании в щел. р-ре осмоляется, тогда как **Iв** не растворяется в щелочи на холоду. Авторы считают, что способность к гидролитич. расщеплению по C—S-связи является общим свойством сульфонов, содержащих группировку —N—C(—)—SO_2^-. Все полученные **I** имеют желтую окраску, а **II** — бесцветны. Авторы объясняют это тем, что группа —S— в **I** является звеном цепи сопряжения, тогда как —SO_2-группа во **II** прерывает эту цепь. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 43061. В. Зарецкий

15416. Изучение сульфамидов. Новый подход. Часть I. **Шридхар, Наранг** (Studies in sulphonamides — A new approach. Part I. Shridhar D. R., Narang K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 5, 305—312 (англ.)

Синтезированы новые сульфамидные препараты с комбинацией групп, возможно, действующих как антиметаболиты *п*-аминобензойной к-ты и 4-амино-5-карбоксамидоимидазола. При р-ции изатойного (I) или 5-метилизатойного ангидрида (II) с аминами получены амиды общей ф-лы 5-R-2-$H_2NC_6H_3CONHR'$ (III). Некоторые из полученных или ранее известные **III** переведены в сульфамиды общей ф-лы 5-R-2-*п*-$CH_3CONHC_6H_4$-$SO_2NHC_6H_3CONHR'$ (IV). Получены также **IV**, содержащие в CH_3CO-группе остатки диэтиламина, пиперидина или морфолина. Смесь **I** или **II** и амина (по 1 молю)

нагревают (∼ 100°, 2 часа) и получают III (перечисляются исходные в-ва, R, R′, выход в *г* из 2 *г* ангидрида, т. пл. в °С (из р-рителя): I, этаноламин, H, CH_2CH_2OH, 0,8, 95 (бзл.); I, *о*-анизидин, H, $C_6H_4OCH_3$-*о*, 2,06, 110 (66%-ный сп.); I, 2-амино-4-(*п*-хлорфенил)-тиазол (V) (160—170°), H, 4-*п*-хлорфенилтиазолил-2, 1,95, 182 (сп.); I, 2-амино-4-метил-5-карбэтокситиазол (155—165°), H, 4-метил-5-карбэтокситиазолил-2, 1,48, 138 (лед. CH_3COOH); I, 2-амино-4-фенилтиазол (140—160°, 1 час), H, 4-фенилтиазолил-2, 1,80, 150 (сп.); II, анилин, CH_3, C_6H_5, 1,70, 162 (сп.); II, *о*-толуидин, CH_3, *о*-толил, 1,07, 170 (разб. сп.); II, *м*-толуидин, CH_3, *м*-толил, 1,88, 148 (сп.); II, *п*-толуидин, CH_3, *п*-толил, 1,55, 183 (сп.); II, *о*-анизидин, CH_3, $C_6H_4OCH_3$-*о*, 2,14, 98 (разб. сп.); II, *п*-анизидин, CH_3, $C_6H_4OCH_3$-*п*, 1,60, 174 (сп.) II, V (160—170°, 1 час), CH_3, 4-*п*-хлорфенилтиазолил-2, 1,20, 180 (лед. CH_3COOH); II, 2-амино-4-фенилтиазол (140—160°, 1 час), CH_3, 4-фенилтиазолил-2, 0,75, 175 (сп.). К р-ру 1 моля III в необходимом кол-ве абс. эфира прибавляют 1 моль пиридина и затем при взбалтывании 1 моль *п*-$CH_3COC_6H_4SO_2Cl$; если IV не выделяется, смесь кипятят некоторое время, эфир отгоняют и остаток растирают с горячей водой (метод А). Ту же смесь (без эфира) нагревают 2 часа при ∼ 100° и обрабатывают горячей водой (метод Б). Получены следующие IV (перечисляются R, R′, метод, выход в *г* из 1 *г* III, т. пл. в °С (из лед. CH_3COOH): H, H, A (оставляют на 12 час.) или Б, 0,7, 255 (из 50%-ного сп.); H, C_6H_5, A (после 48 час. кипятят 3 часа и эфир отгоняют), 1,05, 188 (из 70%-ного CH_3COOH); H, *о*-толил, Б, 0,4, 195 (через 2 недели); H, *м*-толил, А (после 12 час. кипятят 3 часа и эфир отгоняют), 0,67, 165; H, *п*-толил, А (слабо нагревают и через 12 час. декантируют), 1,18, 215; H, $C_6H_4OCH_3$-*п*, А (то же), 1,14, 200; H, C_6H_4Cl-*п*, Б (110—120°), 0,74, 222 (из 50%-ной CH_3COOH); H, 4-фенилтиазолил-2, Б (110—120°), 0,36, 162; CH_3, *м*-толил, А (кипятят 2 часа, эфир отгоняют и остаток нагревают 30 мин. при 70—80°), 1,1, 228; CH_3, *п*-толил, А (кипятят 8 час. и эфир отгоняют), 0,87, 172, CH_3, $C_6H_4OCH_3$-*п*, А (то же), 0,94, 222 (из 70%-ной CH_3COOH); CH_3, 4-метил-5-карбэтокситиазолил-2, Б (115—120°, 1,5 часа), 0,42, 195. К р-ру 1 *г* амида *о*-аминобензойной к-ты и 0,6 *мл* пиридина в 120 *мл* абс. эфира прибавляют 1,97 *г* *п*-$ClCH_2CONHC_6H_4SO_2Cl$, нагревают 15 мин., выдерживают (∼20°, 50 час.), отгоняют эфир и остаток обрабатывают 20 *мл* воды, выход *о*-$H_2NCOC_6H_4NHSO_2C_6H_4NHCOCH_2Cl$ (VI) 1,68 *г*, т. пл. 193° (из 60%-ного сп.), 1 *г* которого при кипячении 1 час с $(C_2H_5)_2N$ (2 моля) в 15 *мл* сухого ацетона дает после отгонки ацетона и обработки остатка 20 *мл* воды 0,45 *г* *о*-$H_2NCOC_6H_4NHSO_2C_6H_4NHCOCH_2N(C_2H_5)_2$, т. пл. 200° (из сп.). Аналогично из 2 *г* VI и пиперидина или морфолина (р-р остатка в воде нейтрализуют разб. CH_3COOH) получают N-пиперидинопроизводное, выход 1,5 *г*, т. пл. 184° (из 50%-ного сп.), или N-морфолинопроизводное, выход 1,52 *г*, т. пл. 188° (из разб. сп.) соответственно.

Б. Дубинин

15417. Некоторые тиазолидонилбигуаниды. Раут (Some thiazolidonyl biguanides. Rout M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C)15, № 8, 422—424 (англ.)

Тиазолидонилбигуаниды RNHC(=NH)NHC(=NH)NH-CHCONHC (=$NC_6H_4NO_2$-*п*)S (I) как возможные антималярийные средства синтезированы р-цией 2-*п*-нитрофенилимино-5-аминотиазолидона-4 (II) с арилцианогуанидинами RNHC(=NH)NHCN (III). 9 *г* *п*-нитрофенилтиомочевины, 6 *г* $ClCH_2COOH$, 4,5 *г* CH_3COONa в 30 *мл* абс. спирта кипятят 4 часа, выливают в воду и отфильтровывают 2-*п*-нитрофенилиминотиазолидон-4 (IV), выход 85%, т. пл. 236° (из сп.). К охлажд. щел. р-ру 2 *г* IV, содержащему небольшое кол-во спирта, медленно прибавляют диазораствор (из 1 *г* анилина, разб. HCl и 0,8 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды), через 2 часа подкисляют 8 н. CH_3COOH и получают 5-фенилазо-IV, выход 75%, т. пл.> 300° (из сп.). Восстановление спирт. р-ра последнего $Na_2S_2O_4$ приводит к II, выход 50%, т. пл. 85° (из сп.). III (R = $C_6H_4NO_2$-*п*) (IIIa) получен ранее описанным методом (Curd, Rose, J. Chem. Soc., 1946, 729), выход 35%, т. пл. 241°. К смеси 1 *г* IIIa, II и 3 *мл* конц. HCl прибавляют 15 *мл* 90%-ного спирта, кипятят 4 часа, отгоняют избыток спирта, выливают в небольшое кол-во воды и отделяют хлоргидрат I (R = $C_6H_4NO_2$-*п*), выход 35%, т. пл. 202° (из разб. HCl). Аналогично получены хлоргидраты I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_6, 35, 245; *п*-ClC_6H_4, 40, 164; *п*-BrC_6H_4, 35, 178; β-нафтил, 30, 216.

Б. Дубинин

15418. Альдотиоамиды и полиоксиалкилпроизводные тиазола. Каньяс, Родригес А. (Aldotioamides y polihidroxialquil-tiazoles. Cañas Rodríguez A., López Aparicio F. J.), An. Real Soc. española fis. y quim. Ser. B., 1954, B50, № 6, 609—614 (исп.; рез. англ.)

Исследовалось получение полиоксиалкилпроизводных тиазола при взаимодействии соответствующих α-галоидокетонов и тиоамидов ацилированных альдоновых к-т (A) (ср. Gonzalez Garcia T., López Aparicio T. J., An. Real Soc. española fis. y quim (1949), XLV, 1565). A получены взаимодействием соответствующего ацетилированного нитрила альдоновой к-ты (Б) с H_2S в присутствии триэтаноламина (I). К р-ру 0,04 моля Б в 75 *мл* спирта прибавляют при ∼ 20° 0,02—0,01 моля I, перемешивают, в гомогенную смесь 1—2 час. пропускают медленный ток H_2S, охлаждают до 0°, выделяют A с выходом 60—80% (даны к-та, т. пл. из сп., $[\alpha]^{20}D$ (с 1%, CH_3OH): пентаацетил-*d*-глюкозаминовая, 149—150, + 74,2, пентаацетил-*d*-галактоновая 132—133,+ 60,3, тетраацетил-*l*-арабоновая 189—191, −17,2, тетраацетил-*d*-ксилоновая 132—133,5,+48 и пентаацетил-*d*-глюконовая к-та (II) 153—154.+54. Пространственное расположение ацетокси-группы при C_2 у A одинаково (справа согласно формул Фишера). При кипячении (45 мин.) 0,5 *г* A в 5 *мл* спирта и 3 *мл* H_2O с 0,3 *г* H_2O происходит образование Б. 4,21 *г* II в 15 *мл* сп. 2 *г* ω-бромацетофенона и 1 *г* $NaHCO_3$ кипятят 2 час. гор. р-р фильтруют, при охлаждении выпадает пента-*о*-ацетил-2-*d*-глюкопентаоксипентил-4-фенилтиазол (III), выход 3,4 *г*, т. пл. 123—124 (из водн. сп. 1 : 1),+ 106° (с 1,2%, CH_3OH). 1 *г* III в 5 *мл* спирта гидролизуют кипячением 1 час с 5 *мл* 10%-ного спирт. NaOH выделяют 2-глюко-пентаокси-4-фенил-тиазол (IV), выход 0,4 *г*, т. пл. 162—163° (из сп.) $[\alpha]^{20}D$ + 68,4° (с 1,2%, CH_3OH). 0,4 *г* IV в 10 *мл* H_2O окисляют посредством 3 *г* $NaJO_4$ в 10 *мл* H_2O нагреванием 20 мин. при 45° извлекают C_6H_6, упаривают, остаток перегоняют с вод. паром получают 4-фенил-2-формилтиазол (V), выход 50%, т. пл. 61—62° (из петр. эф. семикарбазон, т. пл. 211—212° (из сп.). Окисление IV в V проходит также с $Pb(OOCCH_3)_4$ в CH_3OH. 2 *г* 4-фенил-2-оксиметилтиазола, 2 *г* бихромата натрия в 14 *мл* CH_3COOH нагревают 2 часа при 100° (см. Olin u Johnson, J. Am. Chem. Soc., (1931), 53, 1470) выливают в воду, экстрагируют эфиром, упаривают досуха, после перегонки с вод. паром получают V. 1 *г* V в 5 *мл* сп., 3,5 *мл* 10%-ного NaOH и 2,5 *мл* 10%-ного $AgNO_3$ нагревают 1 час при 60°, фильтруют, экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют 10%-ной H_2SO_4 по конго, выделяют 4-фенилтиазолкарбоновую-2 к-ту (VI) выход 70%, т. пл. 90° (из водн. CH_3OH 1:2). При перегонке 1 *г* VI при 120—130° образуется 0,5 *г* 4-фенил-тиазола, т. пл. 51—52°, пикрат т. пл. 155—157° (из сп.). 2,3 *г* II 20 *мл* хлф., 0,4 *мл* бромацетона и 1 *г* $NaHCO_3$ кипятят 2 час., фильтруют, упаривают досуха, выделяют пента-

о-ацетил-2*d*-глюкопента-оксипентил-4-метилтиазол, выход 2 *г* т. пл. 120—121 °(из водн. сп. 1 : 2) $[\alpha]^{20}D+123°$ (с 1,8%, CH_3OH). Э. Гомес

15419. Получение некоторых тиазоловых красителей типа фиолетового Дебнера. Дас (Preparation of some thiazole dyes of Doebner violet type. Das Bhaskar), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 6, 385—388 (англ.)

Конденсацией 4-арил-α-аминотиазолов (I) с C_6H_5CHO (II) в присутствии HCl получены ди-(4-арил-α-аминотиазолил-5)-фенилметаны (III). Окисление III PbO_2 и обработка полученных ди-(4-арил-α-аминотиазолил-5)-фенилметилкарбинолов (IV) $(NH_4)_2C_2O_4$ приводит к образованию красителей (V) темно-зеленого цвета. Смесь I, 0,93 *г* II и 8—10 *мл* конц. HCl кипятят 5 час. при 145°, охлаждают, подщелачивают NH_4OH и разбавлением водой осаждают III. Получены (приведены арил, кол-во I в *г*, выход в %, т. пл. в °C): нафтил-2 (IIIа), 4,3, 70, 165 (разл.; из сп.); *п*-толил, 3,66, 90, 247 (разл.; из сп.); *п*-хлорфенил, 4, 1, 80, 172—174 (разл.; из сп.); *п*-метоксифенил, 3,8, 90, 196 (разл.; из сп.); *п*-этоксифенил, 1, 2, 90, 210 (разл.; из сп.). К р-ру ~ 2,7 *г* IIIа в 1,2 *г* HCl и 100 *мл* спирта прибавляют 2 *мл* 40%-ной CH_3COOH и 1,25 *г* PbO_2; через 3 часа при 5° прибавляют избыток NH_4OH и через 24 часа получают IV(арил=нафтил-2(IVа)), выход 60%, т. пл. 149° (разл.; из сп.). Аналогично получены IV (приведены арил, выход в %, т. пл. в °C): *п*-толил, 85, 152 (разл.; из сп.); *п*-хлорфенил,—, 114 (разл.); *п*-метоксифенил, 75, 128—130 (разл.); *п*-этоксифенил, 85, 130 (из сп.). К р-ру ~ 2,4 *г* IVа в 10 *мл* $(CH_3)_2CO$ прибавляют водн. р-р 1,2 *г* $H_2C_2O_4$ и 0,12 *г* $(NH_4)_2C_2O_4$, отгоняют $(CH_3)_2CO$ и получают V (R = 2-$C_{10}H_7$), выход 60%, т. пл. 170° (разл.; из водн. сп.). Аналогично получены V (приведены R, выход в %, т. пл. в °C (из водн. сп.)): 4-$CH_3C_6H_5$, 65, 149 (разл.); 4-ClC_6H_5, 60, 160 (разл.); 4-$CH_3OC_6H_5$, 75,175 (разл.); 4-$C_2H_5OC_6H_5$, 60, 195. Т. Краснова

15420. О продуктах циклизации мета-замещенных фенилтиомочевин. Вельтман Р. П., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 363—367

Исследовано влияние заместителей в *м*-R-фенилтиомочевине (I) на направление циклизации и выход изомерных 2-аминобензтиазолов (II). Показано, что OCH_3-группа направляет замыкание цикла преимущественно в пара-положение, а $COOC_2H_5$ и NO_2 — в орто-положение. Разработан простой метод получения I (R = = NO_2 или OCH_3). 0,1 моля хлоргидрата или сульфата мета-замещ. анилинов и 0,105 моля NH_4CNS в 150 *мл* C_6H_5Cl нагревают 6—8 час., получают I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): OCH_3, 78, 159, 30%-ный сп.; NO_2, 52, 156—158, разб. сп.; $COOC_2H_5$, 50, 136, бзл. К 0,05 моля I в 75 *мл* C_6H_5Cl прибавляют 3,4 *мл* Br_2 в 25 *мл* C_6H_5Cl, нагревают при 60° 3—4 часа, удаляют HBr и избыток Br_2, выделяют II (перечисляются заместитель, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): 5-OCH_3 (IIа), 64, 154—155, вода и разб. сп.; 7-$COOC_2H_5$ (IIб), 93, 236—238, сп.; 7-NO_2 (IIв), колич., 278 (разл.); CH_3OH и разб. пиридин. Ацетильное производное IIа, т. пл. 232° (из сп.). IIб с $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ образует гидразид 2-аминобензтиазолкарбоновой-7 к-ты (III к-та), т. разл. 307°; хлоргидрат, т. разл.> 315°. 1,1 *г* IIб и 12 *мл* 4%-ного р-ра NaOH нагревают ~ 100°, фильтрат подкисляют CH_3COOH, получают 1 *г* III, т. пл.> 350°. IIв восстанавливают теплым р-ром $SnCl_2$ в HCl (к-те) и выделяют 2,7-диаминобензтиазол (IV), выход 41%, т. пл. 176° (из бзл.). Для уточнения строения IIа, IIб и IV синтезированы 5-замещ. II другими методами. По методу, описанному ранее (Левкоев И. И. и др., Ж. общ. химии, 1952, **22**, 516), 3-нитро-4-аминоанизол превращают в 3-нитро-4-роданaнизол (V), выход 76%, т. пл. 126—127° (из сп.). К р-ру 47,5 *г* $SnCl_2$ в 63 *мл* конц. HCl прибавляют при 40° 5 *г* V, через 20 час. отфильтровывают двойную соль, которую разлагают щелочью под слоем эфира, выход IIа 84%. 0,35 *г* 5-карбокси-II в 20 *мл* абс. спирта и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 4 часа и выделяют 5-карбэтокси-II, выход 75%, т. пл. 200—201° (из разб. сп.), не идентичен с IIб. 5-аминобензтиазол кипятят с $NH_2OH \cdot HCl$ и щелочью, выделяют 2,5-диаминобензтиазол, выход 72%, т. пл. 176° (из бзл. и воды), не идентичен с IV. Ю. Розанова

15421. Исследование в ряду азолов. VIII (I). Новые синтезы в ряду бензтиазола. Мецгер, Планк (Étude dans la série des azoles. VIII (I) Nouvelles synthèses dans la série du benzothiazole. Metzger Jacques, Plank Heinrich), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 684—689 (франц.)

0,2 моля *о*-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$ (I) и 0,1 моля P_2S_5 в 500 *мл* толуола нагревают 30 мин. при ~ 100°, декантируют, р-р извлекают 10%-ным р-ром NaOH, подкисляют и извлекают эфиром; получают неочищ. *о*-$CH_3C_6H_4NHCSCH_3$ (II), т. пл. 42°. К р-ру II в 200 *мл* 5%-ного KOH прибавляют за 30 мин. избыток 20%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$, выдерживают 24 часа при ~ 20° и извлекают эфиром, получают 2,4-диметилбензотиазол, выход 25% (считая на I), т. кип. 128—130°/20 *мм*; пикрат, т. пл. 150—151°. Аналогично синтезированы следующие производные бензотиазола (III) (указаны заместители в исходном анилине, выход в % и т. пл. соответствующего ацетанилида в °C, выход в % и т. пл. соответствующего тиоацетанилида, заместители в III, выход III в % на тиоацетанилид, т. кип. III в °C/*мм*: 4-CH_3, —, —, —, 115 (из сп.); 2,6-$(CH_3)_2$, 30 (считая на ацетотолуидид), 130—132/20, пикрат, т. пл. 173° (из сп.); 2,4-$(CH_3)_2$, 45,130 (из сп.), 67,92 (из сп.), 2, 4, 6-$(CH_3)_3$, 66, 136—137/14, $n^{20}D$ 1,599; пикрат, т. пл. 136° (из сп.); перхлорат, т. пл. 239—240 (из воды); йодметилат, т. пл. 235—240° (из сп.); 2,5-$(CH_3)_2$, —, 141, 63,76, 2, 4, 7-$(CH_3)_3$, 36, 120/5, т. пл. 31°; пикрат, т. пл. 145° (из сп.); перхлорат, т. пл. 192° (из разб. $HClO_4$, плавится при 120° и вновь затвердевает); 2-C_2H_5, 95, 111—112° (из водн. сп.), 35,70 (из циклогексана), 2-CH_3-4-C_2H_5, 50, 130—133/15, пикрат, т. пл. 168° (размягчается при 160°); перхлорат, т. пл. 190° (из разб. $HClO_4$); 4-C_2H_5, 97,90 (из циклогексана), 33,59 (из циклогексана-бзл.), 2-CH_3-6-C_2H_5, 63, 120/4, пикрат, т. пл. 142—144° (из сп.); перхлорат, т. пл. 148—150°; 2-Cl, 70, 88, 27,63 (из циклогексана-бзл.), 2-CH_3-4-Cl, 41, т. пл. 54—55,5° (из циклогексана); пикрат, т. пл. 130° (из сп. при разбавлении). 1,9 моля 2-Cl $C_6H_4NH_2$ (IV) и 1,1 моля $(COOH)_2$ в 100 *мл* ксилола кипятят до прекращения выделения воды, получают (2-Cl $C_6H_4NHCO)_2$ (V), выход 24%, т. пл. 200—201° (из сп.), и 2-Cl $C_6H_4NHCOCOOH$, выход 15%, т. пл. 139—141° (из сп.). V обрабатывают P_2S_5, выделяют (2-Cl C_6H_4NH-$CS)_2$ (Vа), выход 17%, т. пл. 175°. Окисление Vа приводит к смолообразованию и выделению SO_2. Смесь 0,66 моля IV и 1 моля $(COOC_2H_5)_2$ кипятят 4 часа; наряду с Vа выделяют 2-$ClC_6H_4NHCOCOOC_2H_5$ (VI), выход 25%, т. пл. 42—45°. VI обрабатывают P_2S_5 в ксилоле, выделяют 2-Cl $C_6H_4NHCSCOOC_2H_5$ (VII, VIII — к-та), выход 80%, т. пл. 39—40° (из сп.). Омылением VII получают VIII. Р-р K-соли VIII обрабатывают р-ром $K_3Fe(CN)_6$ при ~ 20°, прибавляют насыщ. р-р NaCl, получают Na-соль 4-хлорбензотиазолилкарбоновой-2 к-ты (IX —к-та), выход 35%; IX, т. пл. 120° (гидрат), 142—144° (из бзл. или толуола). Действием SO_2Cl_2 на соединения типа $ArNHCSNH_2$ получают сле-

дующие производные 2-аминобензотиазола (указаны заместитель, выход в %, т. пл. в °С): 6-CH_3, 72,5, 139—140; 4-CH_3, 49, 140 (из сп. и бзл.), пикрат, т. пл. 257°; 4-OCH_3 (**X**), 10 *г* из 1 моля 2-$CH_3OC_6H_4NH_2$, 145 (из бзл. и диоксана); пикрат, т. пл. 238° (из диоксана); наряду с **X** выделен *x*-Cl-**XI**, т. пл. 201—202°; хлоргидрат, т. пл. 235—240° (из воды). Действием Br на р-р $C_6H_5NHCSNH_2$ в $CHCl_3$ синтезирован 6-бром-2-аминобензотиазол, т. пл. 214° (из сп.). При аналогичной обработке 4-$CH_3OC_6H_4NH_2$ получен 6-метокси-2-аминобензтиазол (**XI**), выход 50%, т. пл. 165° (из бзл.); пикрат, т. пл. 171—174° (из сп.); наряду с **XI** выделен 6-метокси-5-бром-2-аминобензотиазол, т. пл. 222—224°. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 29079. А. Гуревич

15422. **Некоторые замещенные в цепи метинцианиновые и стириловые красители.** Х е й м е р (Some chain-substituted methincyanines and styryl dyes. H a m e r F r a n c e s M.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1480—1498 (англ.)

Для изучения влияния заменителей в цепи метинцианиновых и стириловых красителей на их оптич. свойства синтезированы красители (**Ia — е**; **IIa — г**; **IIIa — в**; **IVa, б**; **Va, б**; **VIa — в**; **VIIa, б**; **VIIIa, б** и **IX**). Кроме того синтезированы (2-бензтиазол-(2-(1-этилдигидрохинолин))-карбэтоксиметин (**X**) и (2-бензтиазол)-(2-(3-этил-2,3-дигидробензтиазол)) - карбэтоксиметин (**XI**), которые взаимодействием с галоидалкилами превращены в **Iб**, **Iе**, **IIб** и **IIв** соответственно. Синтезированы также йодиды 2,4-диалкиламиностирилбензтиазолов (**XIIa — ж**) и 2,4-диалкиламиностирилоксазолов (**XIIIa — в**). Показано, что введение групп CH_3, C_6H_5, 2-бензтиазолила и *n*-$NO_2C_6H_4$ в **I—VIII** вызывает значительный батахромный сдвиг; введение $COOC_2H_5$ вызывает меньший батахромный сдвиг в **II—VIII**, а в **I**—гипсохромный. При замещении α-положения в цепи **XII** и **XIII** наблюдается гипсохромный сдвиг

I, VI

II, XII, XIII

IV, VIII

V, IX

III, VII

Ia—д, IIa, б, IIIa—в, IVa, б, Va, б R=1-этилбензтиазолиден-2; **Iе, IIв, г** R=1-метилбензтиазолиден-2; **VIa — в, VIIa, б, VIIIa, б, IX** R=1-этилбензоксазолиден-2; **XIIa, г, XIIIa** R = *n*-$(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4CH$; **XIIб, в, д — ж, XIIIб, в** R = *n*-$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4CH$; **Ia** R′=CH_3, **б** R′=$COOC_2H_5$, **в** R′=C_6H_5, **г** R′=*n*-$NO_2C_6H_4$, **д** R′=2-бензтиазолил, **е** R′=$COOC_2H_5$; **IIa** R′=CH_3, **б** R′=$COOC_2H_5$, **в** R′=$COOC_2H_5$, **г** R′=H; **IIIa** R′=CH_3, **б** R′=C_6H_5, **в** R′=H; **IVa** R′=CH_3, X=ClO_4, **б** R′=C_6H_5, X=J; **Va** R′=CH_3, **б** R′=C_6H_5; **VIa** R′=H, **б** R′=C_6H_5, **в** R′=CH_3; **VIIa** R′=H, **б** R′=C_6H_5; **VIIIa, б** X=J, **а** R′=H, **б** R′=C_6H_5; **IX** R′=C_6H_5; **XIIa** R′=H, **б** R′=CH_3, **в** R′=C_6H_5, **г** R′=CH_3, **д** R′=*n*-$NO_2C_6H_4$, **е** R′=$COOC_2H_5$, **ж** R′=2-бензтиозолил; **XIIIa** R′=H, **б** R′=CH_3, **в** R′=C_6H_5

Из 1,25 моля $SOCl_2$ и 1 моля $C_6H_5CH_2COOH$ (**XIV**) получают $C_6H_5CH_2COCl$ (**XV**), выход 77%, т. кип. 96—98°/17 *мм*. Из 1 моля **XV**, 1 моля 2-$NH_2C_6H_4SH\cdot HCl$ (**XVI**) и 0,33 моля P_2O_5 получают нагреванием при 160—175° 2-бензилбензтиазол (**XVII**), выход 29%, т. кип. 157—163°/0.5 *мм*; йодэтилат **XVII** (**XVIIa**), выход 71%, т. пл. 181° (из сп.). Нитрованием **XIV** получают *n*-$NO_2C_6H_4CH_2COOH$ (**XVIII**), выход 22%, т. пл. 151° (из воды); хлорангидрид **XVIII** (**XVIIIa**), выход 44%, т. пл. 48°. К смеси 1 моля **XVIIIa** и 1 моля **XVI** прибавляют при 115° 1 моль P_2O_5 и через 15 мин. при 145—170° получают 2-(4-нитробензил)-бензтиазол (**XIX**), выход 73%, т. пл. 115° (из сп.); йодэтилат **XIX** (**XIXa**), выход 88%, т. пл. 249° (разл.; из CH_3OH); из 1 моля $KCH(COOC_2H_5)_2$ кипячением с 1,25 моля $SOCl_2$ получают $C_2H_5OOCCH_2COCl$ (**XX**), выход 64%, т. кип. 75—78°/21 *мм*. Суспензию 0,5 моля Zn-соли **XVI** в 90 *мл* сухого C_6H_6 обрабатывают р-ром 1 моля **XX** в 120 *мл* C_6H_6, кипятят 6 час., фильтруют и из фильтрата выделяют 2-карбэтоксиметилбензтиазол (**XXI**), выход 53%, т. кип. 121—126°/0,5 *мм*; йодметилат, выход 70%, т. пл. 175° (разл.; из CH_3OH-ацетона); йодэтилат (**XXIa**), выход 23%, т. пл. 190° (разл.; из сп.). 1 моль $CH_2ClCOCl$ (**XXII**) при 0° смешивают с 1 молем **XVI**, прибавляют 0,33 моля P_2O_5 и нагревают 45 мин. при 140—150°, получают 2-хлорметилбензтиазол, выход 18%, т. кип. 79—91°/0,2 *мм*, т. пл. 34° (из петр. эф.). Р-р 1,58 *г* *o*-$C_2H_5NHCH_6H_4SH$ (**XXIII**) в 5 *мл* C_6H_6 обрабатывают р-ром **XXII** в 4 *мл* C_6H_6, охлаждают, декантируют, остаток извлекают C_6H_6, растворяют в 6 *мл* горячего CH_3OH, прибавляют горячий р-р KJ и получают йодэтилат 2-(*o*-этиламинофенилтиометил)-бензтиазола (**XXIV**), выход 19%, т. пл. 158° (разл.; из CH_3OH). 1 моль 2-этилтиобензтиазола (**XXV**) и 1 моль $(C_2H_5)_2SO_4$ (**XXVI**) нагревают 8 час. при 110—120°, растворяют в воде, извлекают эфиром и получают 3-этил-2-оксобензтиазолин (**XXVII**), выход 53%, т. кип. 101°/0,5 *мм*, побочно выделяют 3-этил-2-тиобензтиазолин (**XXVIII**), выход 6—14%, т. пл. 78°. 1 моль **XXV** и 1 моль **XXVI** нагревают 8 час. при 110—120°, продукт растворяют в 100 *мл* C_5H_5N, кипятят 1 час, выливают на 1 *л* воды и выделяют **XXVIII**, выход 82%. Кипятят 6 час. 1 моль **XXVII** или **XXVIII** в спирте с спирт. р-ром 6 молей KOH, охлаждают, фильтруют и получают **XXIII**, выход 77% (70%), т. кип. 57—60°/0,5 *мм*. Нагреванием 30 мин. 1 моля *o*-$NH_2C_6H_4OH$ (**XVIa**) и 3 молей $(C_2H_5CO)_2O$ при 100° получают 2-этилбензоксазол (**XXIX**), выход 28%, т. кип. 40—43°/0,3—0,5 *мм*; йодэтилат **XXIX** (**XXIXa**), выход 40%, т. пл. 198° (разл.; из сп.). 1 моль **XVIa** и 1 моль **XIV** нагревают 3 часа при 200—205° и получают 2-бензилбензоксазол (**XXX**), выход 48%, т. кип. 118—125°/0.3 *мм*. 1 моль йодэтилата (**XXXIa**) 2-этилбензтиазола (**XXXI**), 1 моль йодэтилата 2-йодхинолина (**XXXII**) и 2.1 моля $N(C_2H_5)_3$ в спирте кипятят 30 мин. и получают **Ia**, выход 59%, т. пл. 148° (из сп.). Аналогично получают (приведены исходные в-ва, полученный продукт, выход в %, т. пл. в °С): **XXXIa**, йодэтилат **XXV** (**XXVa**), **IIa**, 5, 214 (разл.; из сп.); **XVIIa**, **XXXII**, **Iв**, 60, —; йодэтилат 2-метилбензтиазола (**XXXIII**), 2-йод-5,6-бензохинолин (**XXXIV**), **IIIв**, 42, 258 (разл.; из CH_3OH); **XXXIa**, **XXXIV**, **IIIa**, 67, 225 (из сп.); **XVIIa**, **XXXIV**, **IIIб**, 42, 175 (разл.; из сп.); **XXXIa**, йодэтилат 1-йодизохинолина (**XXXV**) (обработка продукта р-ции горячим водн. р-ром $NaClO_4$), **IVa** 72. 164 (разл.; из сп.); **XVIIa**, **XXVa**, **IVб**, 36, т. разл. 227 (из сп.); этил-*n*-толуолсульфонат **XXXI**, йодэтилат 4-йодхинолина (**XXXVI**), **Va**, 40, 185 (разл.; из сп.). Из йодэтилата хинолина (**XXXVII**) (в присутствии метанольного р-ра KOH) получают (3-(1-этилхинолин))-(4-(1-этилхинолин)-цианинйодид, выход 6%, т. пл. 215—220° (из CH_3OH). Р-р 7 *г* **XXXVII** в 140 *мл* спирта обрабатывают р-ром C_2H_5ONa, кипятят 1 час и получают (2-(1-этилхинолин)-(3-этилхинолин)-цианинйодид, выход 5%, т. пл. $>$ 305° (из CH_3OH). К смеси 1 моля **XVIIa** и 1 моля **XXXVI** прибавляют 2,1 моля K_2CO_3, кипятят 2 мин. и получают **Vб**, выход 56%, т. пл. 222° (разл.; из CH_3OH). Нагреванием 4 часа 1 моля **XIX** с 1 молем этилового эфира (**XXXVIIIa**) *n*-толуолсульфокислоты (**XXXVIII**), последующей обработкой полученной смолы **XXXII**, $N(C_2H_5)_3$ и водн. р-ром KJ получают **Iг**, выход 6%, т. пл. 216° (разл.; после хроматографии на Al_2O_3; из сп.). 0,75 *г* 2-этилтиохинолина и **XXVI** нагревают 8 час. при 110—120°, растворяют продукт в спирте, прибавляют 1 моль **XXI** и 2.2 моля $N(C_2H_5)_3$, кипятят 5 мин., охлаждают, подкисляют HCl, обрабатывают водн. р-ром $NaClO_4$ и получают перхлорат **X**, выход 56%, т. пл. 195° (разл.; из CH_3OH); основание **X**, вы-

ход 54%, т. пл. 179° (разл.). Аналогично из **XXV**, **XXVI** и **XXI** получают перхлорат **XI**, выход 66%, т. пл. 137° (разл.; из CH_3OH); основание **XI**, выход 47%, т. пл. 127° (из бзл.-петр. эф.). Из 1 моля **X** и 1,5 моля CH_3J при 100° (24 часа) получают **Iе**, выход 25%, т. пл. 206° (разл.; из CH_3OH). Аналогично из **X** и C_2H_5J (48 час.) получают **Iб**, выход 43%, т. пл. 190° (разл.). Нагревают 0,98 *г* **XXV** с **XXVI** и **XXXIII** с метиловым эфиром **XXXVIII** (110—120°, 8 час.), растворяют в 10 *мл* спирта, кипятят 15 мин. с 2,2 моля $N(C_2H_5)_3$ и при добавлении KJ получают **IIг**, выход 33%, т. пл. 287° (разл.; из сп.). Из 1 моля **XI** и 1,5 моля CH_3J получают **IIв**, выход 25%, т. пл. 224° (разл.; из CH_3OH); аналогично из **XI** и C_2H_5J получен **IIб**, выход 45%, т. пл. 218° (разл.; из CH_3OH). Кипячением 30 мин. йодэтилата дибензотиазолилметана (**XXXIX**) и **XXXII** в 10 *мл* спирта с $N(C_2H_5)_3$ получают **Iд**, выход 20%, т. пл. 232° (разл.; из CH_3OH). 0,82 *г* **XXXII** кипятят 3 мин. с йодэтилатом (**XL**) 2-метилбензоксазола (**XLа**), $N(C_2H_5)_3$ и 4 *мл* спирта и получают **VIа**, выход 15%, т. пл. 277° (разл.; из сп.); аналогично из **XXIXа** и **XXXII** получают **VIв**, выход 3%, т. разл. 133° (из сп.). 0,65 *г* **XXX** нагревают с **XXXVIII** (4 часа, 150—165°), прибавляют **XXXII**, 7 *мл* спирта и $N(C_2H_5)_3$, кипятят 2 мин. и действием р-ром KJ осаждают **VIб**, выход 26%, т. пл. 227° (разл.; из сп.). Нагревают 1 моль 2-метил-5,6-бензохинолина, 1 моль 2-этилтиобензоксазола и 2 моля **XXXVIIIа**, растворяют смолу в 15 *мл* спирта и прибавлением р-ра 4 молей KJ осаждают **VIIа**, выход 17%, т. пл. 275° (разл.; из CH_3OH). При кипячении 3 мин. **XL**, **XXXIV** и $N(C_2H_5)_3$ в 10 *мл* спирта наряду с **VIIа** получают *бис*-2-(1-этил-5,6-бензохинолин)-метилцианинйодид, т. пл. 310° (разл.; из CH_3OH). Нагревают (4 часа, 155—165°) 0,62 *г* **XXX** с **XXXVIIIа**, смолу обрабатывают **XXXIV** и $N(C_2H_5)_3$ в спирте и получают **VIIб**, выход 2%, т. пл. 183° (разл.; из сп.). Из этилтолуолсульфоната **XLа** (**XLб**) и **XXXIV** получают **VIIIа**, выход 3%, т. пл. 228° (разл.; из сп.). Из этилтолуолсульфоната **XXX** (**XXXа**) и **XXXV** получают **VIIIб**, выход 27%, т. пл. 180° (разл.; из воды); из **XXXа** и **XXXVI**—**IX**, выход 16%, т. пл. 224° (разл.; из сп.). Смесь 1 моля **XXXIII** и 1 моля *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4CHO$ (**XLI**) в $(CH_3CO)_2O$ кипятят 20 мин., выливают в горячий р-р KJ и получают **XIIа**, выход 62%, т. пл. 225° (разл.; из сп.). Аналогично из **XXXIа** и *п*-$(CH_3)_2C_6H_4CHO$ (**XLII**) получают **XIIб**, выход 57%, т. пл. 197° (разл.; из сп.); побочно получаются 3-этил-2-(2-(4-иминоциклогексадиен-2,5-илиден)-1-метил этилиден)-бензтиазолин, т. пл. 160° (из $(CH_3CO)_2O$). Из **XXXIа** и **XLI** получают **XIIг**, выход 18%, т. пл. 192° (разл.; из сп.), побочно образуются 3-этил-(2-(4-этилиминоциклогексадиен-2,5-илиден)-1-метил-этилиден)-бензтиазолин, т. пл. 137° (из сп.). Из **XVIIа** и **XLII** получают **XIIа**, выход 56%, т. пл. 180° (разл.; из CH_3COOH). Из **XIXа** и **XLII** получают **XIIд**, выход 26%, т. пл. 203° (разл.; из CH_3OH), побочно образуется 3-этил-2-(2-(4-иминоциклогексадиен-2, 5-илиден)-1-*п*-нитрофенилэтилиден)-бензтиазолин, т. пл. 220° (из $(CH_3CO)_2O$). Аналогично получены (приведены исходные в-ва, полученное в-во, выход в %, т. пл. в °С): **XXIа**, **XLII**, **XIIе**, 24, 199 (разл.; из сп.); **XXXIX**, **XLII**, **XIIж**, 43, 210 (разл.; из CH_3OH); **XLб**, **XLI**, **XIIIа**, 30, 251 (разл.; из сп.); **XXIXа**, **XLII**, **XIIIб**, 57, 210 (разл.; из CH_3OH); **XXXа**, **XLII**, **XIIIв**, 7, 223 (разл.; из сп.). Для синтезированных красителей приведены значения $\lambda_{макс}$ и ε спектров поглощения в видимой области.

Т. Краснова

15423. Исследование цианиновых красителей. XI. Получение оксоноловых красителей из натриевых солей формильных соединений. XII. Получение несимметричных оксолоновых красителей и бензилиденовых соединений. XIII. Превращения исходных компонентов различных цианиновых красителей. XIV. Синтезы аналогов стирильного красителя, содержащих атомы галоидов. Дзэнно (チアニン系色素の研究.第 11 報・フオルミル化合物のナトリウム鹽によるオキソノール色素の合成・第12報.非對稱オキソノール色素並びにベンザール化合物の合成.第 13 報・各種色素間の母體變換に就いて・第14報・ハロゲン含有のスチリル類似色素の合成 . 禪野久直), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 2, 196—199; 199—203; № 11, 1236—1240; 1241—1243 (япон.)

XI. Кипятят 30 мин. 0,82 *г* барбитуровой к-ты (I R=H) или 0,72 *г* тиобарбитуровой к-ты (II R=H) с Na-солью формильного соединения (ФС) в 2 *мл* C_5H_5N, удаляют р-ритель, остаток смешивают с 5 *мл* разб. HCl, фильтруют и получают соответственно 5-производные **I** (**III**) или 5-производные **II** (**IV**). Получены следующие **III** и **IV** (указаны ФС, вес их в *г*, R, выход **III** в *г*, т. пл. **III** в°С (из CH_3OH), выход **IV** в *г*, т. пл. **IV** в °С (из CH_3OH)): $C_6H_5COCH{=}CHONa$ (**V**), 0,85, $C_6H_5COCH{=}CH$, 0,5, >350, —, 252—254 (разл.); $CH_3COCH{=}CHONa$, 0,55, $CH_3COCH{=}CH$, 0,45, >350, 0,3, 315 (разл.); $C_6H_5C(CN)—CHONa$ (**VI**), 0,84, $C_6H_5C(CN){=}CH$, 0,5, 220, 0,55, 300 (разл.); Na-соль 3-формилкамфоры (**VII**), 1,3-камфорилиденметил, 0,3, 340 (разл.), 0,2, 290—292 (разл.); $C_2H_5OOCCH{=}CHONa$ (**VIII**), 0,7, $C_2H_5OOCCH{=}CH$, 0,3, ~335 (разл.), 0,15, 268—269 (разл.). Кипятят 30 мин. 0,66 *г* роданина и 0,85 *г* **V** в 2 *мл* C_5H_5N, сушат в вакууме и получают 5-(2-бензоилвинил)-роданин, выход

CONHCXNHCOCHR **I**, **III** X = O; **II**, **IV** X = S

0,1 *г*, т. пл. 255° (разл.; из CH_3COOH-сп.). Из 0,57 *г* йодметилата хинальдина и ФС аналогично получены следующие 1,2-дигидрохинолины (**IX**) (указаны ФС, вес их в *г*, заместитель при $C_{(2)}$, заместитель при N, выход **IX** в *г*, т. пл. в °С (разл.; из сп.)): **VI**, 0,34, $C_6H_5C(CN){=}CH$, CH_3, —, 165—167; **VII**, 0,41, 2-(3-камфорилиден)-этилиден, CH_3, 0,18, 251—253; **VIII**, 0,28, $C_2H_5OOCCH{=}CH$, CH_3, 0,2, 245. Из 0,6 *г* йодэтилата (ИЭ) хинальдина и 0,28 *г* **VIII** получают **IX** ($R{=}C_2H_5{=}OOCCH{=}CH$; $X{=}C_2H_5$), выход 0,25 *г*, т. пл. 225—227° (разл.); из 0,61 *г* ИЭ 2-метилбензтиазола и 0,34 *г* **VI**—2-(3-фенил-3-циапалилиден)-3-этилбензтиазолин, выход 0,4 *г*, т.пл. 149—152°.

XII. Нагревают 30 мин. при 120° 0,8 *г* барбитуровой (I R=H) или 0,72 *г* тиобарбитуровой к-ты (II R=H) и 0,6 *г* H_2NCHO в 1 *мл* C_5H_5N, отгоняют в вакууме C_5H_5N, остаток промывают эфиром и разб. HCl и получают соответственно 5,5'-*бис*-барбитурил-, т. пл. 238—240° (из CH_3OH; разл.), или 5,5'-*бис*-тиобарбитурилметиноксонол, т. пл. 231—233° (разл.). Из 0,9 *г* C_6H_5NHCHO и 0,8 *г* **I** (R=H) или 0,72 *г* **II** (R=H) (200°, 30 мин.) получают соответственно **I** ($R{=}C_6H_5NHCH_2$), т. разл. ~330° (из CH_3OH), или **II** ($R{=}C_6H_5NHCH_2$), т. разл. ~335° (из CH_3OH). Нагревают 45 мин. 1,02 *г* **I** (R=*м*-$HOC_6H_4NHCH_2$), 0,3 *г* CH_3COONa и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, отгоняют в вакууме $(CH_3CO)_2O$ и получают **I** (R=*м*-$CH_3COOC_6H_4N(COCH_3)CH_2$), выход 0,65 *г*, т. пл. 297—300° (разл.; из CH_3OH). Аналогично получены следующие **I** и **II** (указаны в-ва (R), т. пл. в °С (разл.; из CH_3OH)): **I** (*п*-$CH_3OC_6H_4N(COCH_3)CH_2$), 240—243; **II** (*м*-$CH_3COOC_6H_4N(COCH_3)CH_2$), 265—267; **II** ($C_6H_5N(COCH_3)CH_2$), 335—337. Получены следующие метиноксонолы (указаны заместители, т. пл. в °С (разл.): (барбитурил-5)-(роданинил-5)-, 285; (тиобарбитурил-5)-(роданинил-5)-, ~290; (тиобарбитурил-5)-2,4-диоксотиазолиденил-5)-, ~330. Кипятят 45 мин. 0,8 *г* **I** (R=H) и 0,98 *г* *п*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$ в 2 *мл* лед. CH_3COOH, отгоняют CH_3COOH и получают **I** (R=*п*-$CH_3CONHC_6H_4CH$), выход 0,9 *г*, т. пл. 311—314° (разл.; из CH_3OH). Аналогично

получен ряд 5-бензилиденпроизводных (БП) следующих в-в (указаны БП: в-ва, т. пл. в °С (разл.; из CH_3OH)): *n*-$CH_3CONHC_6H_4CH$: **II**, 323—325; роданина (**III**), 285—288; псевдотиогидантоина (**IV**), 314; 2,4-диоксотиазолидина, 269—271; *м*-$O_2NC_6H_4CH$: **I**, 254—255; **II**, 244—247; **IV**, 268; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$: **II**, 263—265; **III**, 225—228; **IV**, 236—238; 2,4-дитиогидантоина, 269; 2-фенилоксазолона, 208—210.

XIII. Действие гетероциклич. четвертич. солей, содержащих CH_3-группу в положении 2, на симметрич. метилоксонолы и бензальные соединения приводит к мерокарбоцианинам и стириловым красителям. Несимметрич. карбоцианины, содержащие пиридиновое и хинолиновое кольца и стириловые красители, содержащие йодметилат α-пиколина, при действии хинальдиновых солей замещают пиридиновые кольца хинолиновыми в каждом красителе. Приведены аналогичные примеры. 0,002 моля йодметилата хинальдина (**I**) и 0,002 моля с небольшим избытком 5,5′-метин-бис-тиобарбитуровой к-ты (**II**) в 2 *мл* пиридина кипятят 30 мин., пиридин удаляют в вакууме, остаток промывают эфиром и водой, получают 0,3 *г* 2-(тиобарбитурилиден-5-этилиден)-1-метил-1,2-дигидрохинолин, т. пл. 287—289° (разл.; из сп.). Аналогично получают: из 0,52 *г* 5-(*n*-метиланилинометилен)-тиобарбитуровой к-ты и 0,61 *г* йодэтилата 2-метилбензтиазола 0,25 *мг* 2-(тиобарбитурилиден-5-этилиден)-3-этилбензотиазолина, т. пл. 358—360° (разл.); из 0,52 *г* 5-(*n*-диметиламинобензаль)-барбитуровой к-ты и 0,6 *г* йодэтилата хинальдина (**III**) 0,3 *г* йодэтилата 2-(*n*-диметиламиностирил)-хинолина (**IV**), т. пл. 263—265° (разл.); из 0,49 *г* 2-(барбитурилиден -5-этилиден)-1-метил-1,2-дигидропиридина (**V**) и 0,6 *г* **III** 0,3 *г* 2-(барбитурилиден-5-этилиден)-1-этил-1,2-дигидрохинолина, т. пл. 303—305° (разл.); из 0,49 *г* **V** и 0,29 *г* тиобарбитуровой к-ты (**VI**) 0,2 *г* 2-(тиобарбитурилиден-5-этилиден)-1-метил-1,2-дигидропиридина, т. пл. 284° (разл.); из 0,83 *г* 1-этил-1′-метил-2,2′-триметинхинопирицианин-1-йодида (**VII**) и 0,6 *г* **III** небольшое кол-во, 1,1′-диэтил-2,2′-триметинхиноцианин-1-йодида, т. пл. 282—284°(разл.); из 0,68 *г* 2-($C_6H_5NHCH{=}CH$)—$C_5H_4N \cdot CH_3J$ и 0,60 *г* **III** 0,25 *г* **VII**, т. пл. 265—266° (разл.); из 0,74 *г* 2-[*n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CH$]$C_5H_4N \cdot C_2H_5J$ (**VIII**) и 0,6 *г* **III** 0,2 *г* **IV**; из 0,74 *г* **VIII** и 0,58 *г* йодметилата 2-метилбензотиазола 0,2 *г* йодметилата 2-(*n*-диметиламиностирил)-бензотиазола, т. пл. 249—250° (разл.); из 0,56 *г* барбитурил-5-метин-5′-тиобарбитуровой к-ты (**IX**) и 0,29 *г* **VI** небольшое кол-во **II**, т. пл. 325—327° (разл.); из 0,49 *г* 5-(*n*-метиланилинометилен)-барбитуровой к-ты и 0,29 *г* **VI** небольшое кол-во **IX**; из 0,55 *г* 5-(*n*-ацетамидобензаль)-барбитуровой к-ты и 0,29 *г* **VI** 0,2 *г* 5-(*n*-ацетамидобензаль)-тиобарбитуровой к-ты, т. пл. 323—325° (разл.); из 0,8 *г* йодэтилата 2-(2-пиридиламиновинил)-хинолина и 0,4 *г* анилина небольшое кол-во йодэтилата 2-(анилино винил)-хинолина, т. пл. 282° (разл.); из 0,5 *г* 5-(2-пиридиламинометилен) -тиобарбитуровой к-ты и 0,4 *г* анилина небольшое кол-во 5-(анилинометилен)-тиобарбитуровой к-ты, т пл. 335° (разл.).

XIV. Смесь 0,47 *г* 2-$CH_3C_5H_4N \cdot CH_3J$ (**I**), 0,25 *г* $BrCH_2CHO$ и 3 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 30 мин. при 100°, CH_3COOH удаляют в вакууме, остаток промывают водой, получают 0,4 *г* 2-($RCH{=}CH$) $C_5H_4N \cdot CH_3J$(**II** R=Br CH_2), т. пл. 130—131° (разл. из сп.). Аналогично получают: из 0,4 *г* **I** и 0,4 *г* Br_2CHCHO в 3 *мл* CH_3COOH 0,4 *г* **II** (R=Br_2CH), т. пл. 121—122° (разл.); из 0,47 *г* **I**, 0,56 *г* Br_3CCHO и 3 *мл* CH_3COOH 0,45 *г* **II** (R=Br_3C), т. пл. 116° (разл.); из 0,47 *г* **I**, 0,3 *г* CCl_3CHO и 3 *мл* CH_3 COOH 0,4 *г* **II** (R=Cl_3C), т. пл. 132° (разл.); 0,5 *г* 2,6-$(CH_3)_2C_5H_3N \cdot CH_3J$, 0,3 *г* CCl_3CHO и 3 *мл* CH_3COOH 0,25 *г* 6-CH_3-2-$CCl_3CH{=}CH$—$C_5H_3N \cdot CH_3J$, т. пл. 96—98°(разл.). Так же получены производные хинолина—2-($RCH{=}CH$)-$C_9H_6N \cdot CH_3J$ (указаны R и т. пл. (разл.) : $BrCH_2$, 138—139°; Br_2CH, 131—134°; Br_3C, 123—124°; Cl_3C, 139—140°; 2-($RCH{=}CH$)-$C_9H_6N \cdot C_2H_5J$ (указаны R и т. пл. (разл.)); $BrCH_2$, 120—121°; Br_2CH, 111—112°; Br_3C, 102°, Cl_3C, 118°. 0,6 *г* 2,8-$(CH_3)_2C_9H_5N \cdot CH_3J$, 0,56, *г* CBr_3CHO и 10 *мл* CH_3COOH нагревают 5 мин. при 70°, после обработки получают 0,5 *г* 8-CH_3-2-$CBr_3CH{=}CH$ $C_9H_5N \cdot CH_3J$, т.пл.127—128°. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 885.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 1569, 1570, 14736, 14737.
K. Kitsuta

15424. Изомеризация «оснований Гектора». Курцер (Isomerization of «Hector's bases». Kurzer Frederick), Chemistry and Industry, 1956, № 23, 526 (англ.)

Установлено, что продукты изомеризации «оснований Гектора» спирт. NH_3 представляют собой не 1,4-диарил-5-имино-3-тионтриазолидины-1,2,4 (Beilstein's Handbuch, Hauptwerk, 27, 661), а 3,5-*бис*-(ариламино)-тиадиазолы -1,2,4 (**I**), которые также образуются при обработке N-арил-N′-ариламидинотиомочевин Br_2 или H_2O_2. **I** (арил=C_6H_5) (**Ia**) (т. пл. 200—202°) идентичен с продуктом изомеризации «основания Гектора», полученного из фенилтиомочевины. Получены производные **Ia** (перечисляются заместитель, т. пл. в°С): ацетил-, 238—240; бензоил-, 190—192; дитолуол-*n*-сульфонил-, 240—242.
Ю. Розанова

15425 К. Методы препаративной органической химии. Гудлицкий (Methody preparativní organické chemie. Hudlický Miloš. Praha, SNTL, 1956, 381, (2) s., il., 34, 40 Kčs) (чеш.)

15426 К. Практикум по органической химии. (Для вузов). Изд. 4-е. Прянишников Н. Д., Госхимиздат, 1956, 244 стр., илл., 5 р. 50 к.

15427 К. Практикум по органической химии. Часть I. Липтан, Микулашек (Praktikum z organickej chémie 1. čast. Lipthay Tibor, Mikulašek Slavoj, Bratislava, SPN, 1955, 112 s., il., 16 Kčs.) (словац).

15428 К. Методы восстановления органических соединений. Бартошевич, Мечниковская-Столярчик, Опшендек (Metody redukcji związków organicznych. Bartoszewicz Ryszard, Miecznikowska-Stolarczyk Wanda, Oprządek Bohdan. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 271+ 1 nlb. s., 23 zł) (польск.)

15429 К. Нитрование углеводородов и других органических соединений. Изд. 2-е, переработ. и доп. Топчиев А. В. М., АН СССР, 1956, 488 стр., илл., 19 р. 70 к.

15430 Д. Исследование реакции Иванова. Зиннес (A study of the Ivanov reaction. Zinnes Harold. Doct. Diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1502—1503 (англ.)

15431 Д. Каталитическое алкилирование *н*-парафинов олефинами при высоких давлениях. Назарова Н. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1956

15432 Д. Синтез и некоторые химические превращения аминоацетиленовых соединений. Вартанян Н. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ереванск. зоовет. ин-т, Ереван, 1956

15433 Д. Синтез аминоэфиров и аминоамидов тиодикарбоновых и дигликолевой кислот. (Новые вещества курареподобного действия). Агбалян С. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Хим. ин-т АН АрмССР, Ереван, 1956

15434 Д. Синтез полициклических лактонов. Шевлягина Е. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. ин-т синтетич. и натуральных душистых веществ, М., 1956

15435 Д. Некоторые новые холинолитики ряда двузамещенных уксусных кислот (*α*-**метил**-*γ*-**диалкиламинопропиловые эфиры бензилалкилуксусных кислот.**). **Папаян Г. Л.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Хим. ин-т АН АрмССР, Ереван, 1956

15436 Д. Некоторые диалкиламиноалкиловые эфиры *n*-(*β*-**алкоксиэтилокси)-бензойных кислот. (Синтез новых местноанестезирующих веществ). Дохикян А. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Хим. ин-т АН АрмССР, Ереван, 1956

15437 Д. Получение N-ацил- и N-фенилсульфогидразонов и их реакции с тионилхлоридом. Мори (Preparations of N-acyl-and N-phenylsulfonylhydrazono compounds and their reactions with thionyl chloride. Mori Raymond Isao. Doct. diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2017 (англ.)

15438 Д. Взаимодействие диазосоединений с сульфаминовой кислотой и ее N-арилзамещенными. Лишневская Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Гос. ин-т прикл. химии, Л., 1956

15439 Д. Синтез и изучение свойств азокрасителей с сульфонэфирными группами в диазосоставляющей. Лукавская Л. Е. Автореф. дисс. канд. техн. н., Львовск. политехн. ин-т, Львов, 1956

15440 Д. Синтез некоторых аминоэфиров *n*-**алкокситиобензойных кислот. (Новые холинолитики). Багдасарян Э. Р.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Хим. ин-т АН АрмССР, Ереван, 1956

15441 Д. О взаимодействии некоторых эфиров фосфористой кислоты с четыреххлористым и четырехбромистым углеродом. Харрасова Ф. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1956

См. также раздел *Промышленный органический синтез* **и рефераты**: Соединения алифатич. 14719, 14823, 14824, 14905, 15047, 16210, 16637, 16647, 16652, 16733, 16740, 17278; алициклич. 16166, 16721, 17048; ароматич. 14849, 14921, 15045, 15055, 15075, 15653, 15659, 16602, 16635, 16655, 16679, 16734, 16744, 16745, 17047, 17051, 17053, 17072, 17135; гетероциклич. 14712, 14922, 15032, 15051, 15077, 15910, 17050, 17054, 17056, 17057; элементорганич. 16209, 17293; с мечеными атомами 14776, 14777

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

15442. Производные полиолов. Блезо (Les dérivés des polyols. Blaizot P.), Oléagineux, 1956, **11**, № 5, 301—307 (франц.)

Обзор. Библ. 12 назв. В. Ш.

15443. Синтез DL-**борнезита. Андерсон, Ландел** (The synthesis of DL-bornesitol. Anderson Laurens, Landel Aurora M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6130—6132 (англ.)

При метилировании 1,3,4,5,6-пентаацетил-*мио*-инозита (I) с целью получения пентаацетил-DL-борнезита (II) имеет место миграция ацильной группы. II был превращен в кристаллич. DL-борнезит (III). *мио*-Инозоза-2 при ацетилировании дает пентаацетил-*мио*-инозозу-2 (IV), т. пл. 146—148° (низкоплавкая форма). Последняя при восстановлении методом Маи образует I, т. пл. 166—168° (в трубке из мягкого стекла), 177—179° (в трубке из пирекса). 200 *мг* I прибавляют к 0,7 *мл* 5% CrO_3 в CH_3COOH, оставляют 6 час. во льду, фильтруют, осадок промывают лед. CH_3COOH, получают 110 *мг* низкоплавкой формы IV, т. пл. 146—148° (из CH_3COOH). 1 ч. I, 6 ч. сухого диоксана, 4 ч. CH_3J и 0,8 ч. Ag_2O размешивают при 70—75° и через каждый час прибавляют 5 раз смесь диоксана, CH_3J и Ag_2O в вышеуказанных соотношениях, затем нагревают 5 час. при размешивании; Ag-соли фильтруют и промывают диоксаном, который присоединяют к фильтрату. Последний упаривают, а оставшийся сироп растворяют в горячем спирте и фильтруют горячим; фильтрат оставляют при 0° на ~12 час. и из осадка получают диморфный II, т. пл. 138—139° и 157° (из сп.). К 100 *мг* II прибавляют по каплям CH_3OH, насыщают при 0° NH_3, р-р оставляют на 12 час. при ~20° и затем на 12 час. при 0°, концентрируют в вакууме, обрабатывают 2 *мл* горячего абс. C_2H_5OH и фильтруют. Фильтрат оставляют при 0°, получают 45 *мг* III, т. пл. 200—201°. При хроматографировании синтетич. и природного III в системе $(CH_3)_2CO—H_2O$ (95 : 5) R_f одинаковы. Е. Дольберг

15444. Новый метод получения D-**эритрозы и** L-**глицеринового альдегида. Перлин, Брайс** (A new method for the preparation of D-erythrose and of L-glyceraldehyde. Perlin A. S., Brice C.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 7, 1216—1221 (англ.)

Предложен новый метод получения D-эритрозы (I) из D-глюкозы (II) окислением $Pb(CH_3COO)_4$, в результате чего образуется диформил-D-эритроза (III), после гидролиза которой разб. HCl получают I. Некоторые аномалии в поведении р-ров I заставляют предположить, что I, подобно триозам, способна образовать молекулярные ассоциации. Окислением L-арабинозы (IV) (в тех же условиях) получен формил-L-глицериновый альдегид (V), который после гидролиза разб. CH_3COOH дал L-глицериновый альдегид (VI). 1,5 *г* II растворяют в 3 *мл* воды, прибавляют 150 *мл* лед. CH_3COOH и при сильном перемешивании 7,7 *г* $Pb(CH_3COO)_4$; через 5 мин. вносят 1,9 *г* щавелевой к-ты и через 30 мин. отфильтровывают осадок, фильтрат сгущают, остаток извлекают этилацетатом, из экстракта получают III, желтое масло, 1,3 *г*. В 20 *мл* 0,05 н. HCl растворяют 0,2 *г* III и нагревают (50°) до прекращения изменения уд. вращения р-ра. Содержание I (91%) определено титрованием NaOJ; после пропускания через амберлит IR-4B, выход I 80%, сироп, $[\alpha]^{27} D$ — 30° (равновесн., *c* 0,64). В 40 *мл* абс. спирта растворяют 1 *г* III и гидрируют при обычном давлении и т-ре с Pt из PtO_2; выход D-эритрита 73%, т. пл. 118° (из сп.). В р-р 2,0 *г* I в 30 *мл* воды вносят 10 *г* $BaCO_3$ и при перемешивании 3,4 *г* Br_2; через 3 часа избыток Br_2 удаляют воздухом, Br^- осаждают Ag_2CO_3, избыток Ag^+ осаждают H_2S, избыток Ba^{2+} H_2SO_4; р-р выпаривают, сироп сушат в высоком вакууме (60°); выход D-эритроно-*γ*-лактона 65%, т. пл. 103—104° (из сп.), $[\alpha]^{27} D$ — 72,1° (*c* 1; вода). Из р-ра 0,44 *г* I и 0,65 *г* 2,5-дихлорфенилгидразина (VII) в 20 *мл* CH_3OH быстрым выпариванием р-ра получен 2,5-дихлорфенилгидразон I, выход 68%, т. пл. 110—112° (из этилацетата-C_6H_6), $[\alpha]^{27} D$ — 12,5° (*c* 1; CH_3OH); с избытком VII получен озазон, т. пл. 219—220° (из этилацетата-бзл; 1 : 1). Аналогично I из 1,5 *г* IV и 9 *г* $Pb(CH_3COO)_4$ получают маслообразный V; 0,201 *г* V гидролизуют 10%-ной CH_3COOH (50°, 7,5 часа), к-ту отгоняют, кол-во VI определяют титрованием NaOJ; выход VI из V 83%, $[\alpha]^{27} D$ — 7,15° (равновесн., *c* 2; вода). К р-ру 1,02 *г* V в 100 *мл* фосфатной смеси (10 *мл* 1 *M* KH_2PO_4 и 5,9 *мл* 1 н. NaOH) прибавляют 2 *г* димедона; через 18 час. (~20°) р-р сгущают, выход димедон-L-глицеринового альдегида 73%, т. пл. 196,5—198,5° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{27} D$ — 208° (*c* 0,5; сп.). К р-ру 0,71 *г* VI в 25 *мл* воды (0°) прибавляют р-р 1,6 *г* 2,4-динитрофенилгидразина в 90 *мл* 2 н. HCl; че

рез 30 мин. (0°) получен 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 146—148° (из 50%-ного сп.). А. Юркевич

15445. **Химия рибозы и ее производных. Часть V. Синтез метиловых эфиров путем частичного метилирования. Баркер, Нун, Смит, Спурс** (The chemistry of ribose and its derivatives. Part V. The synthesis of methyl ethers by partial methylation. Barker G. R., Noone T. M., Smith D. C. C., Spoors J. W.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1327—1332 (англ.)

Синтезированы 2-(**I**) и 3-метил-D-рибоза (**II**); 2,5-(**III**) и 3,5-диметил-D-рибоза (**IV**). Метил-5-тритил-D-рибофуранозид метилируют CH_3J и Ag_2O Продукт метилирования растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3. Эфиром отмывают 2,3-диметил-5-тритил-D-рибофуранозид, после чего промывают CH_3OH. После удаления CH_3OH получают смесь 2- и 3-метил-5-тритил-D-рибофуранозидов, которую нагревают 30 мин. с 80%-ной CH_3COOH, фильтруют, разбавляют водой, извлекают эфиром, водн. слой выпаривают в вакууме, азеотропной отгонкой со спиртом удаляют CH_3COOH, кипятят с 0,04 н. HCl, выпаривают в вакууме Сироп хроматографируют на бумаге (C_4H_9OH + вода + H_3BO_3); **I** (R_f 0,3) и **II** (R_f 0,55) соответственно вымывают CH_3OH. После удаления р-рителя в вакууме удаляют H_3BO_3 многократной отгонкой с CH_3OH. **I** и **II** превращают в фуранозиды, очищают возгонкой при 0,01 *мм*. Каждый фуранозид гидролизуют 0,04 н. HCl и получают соответственно **I**, $[\alpha]^{20}D$ $-32°$ (*c* 1,09; CH_3OH); **II**, $[\alpha]^{20}D + 7,5°$ (*c* 0,6; CH_3OH). С $C_6H_5N_2H_3$ **I** дает фенилозазон D-рибозы, т. пл. 160°; фенилозазон **II**, т. пл. 135°; оба очищены хроматографией на Al_2O_3. 6,8 *г* метил-D-рибофуранозида взбалтывают 24 часа с 35 *г* C_6H_5CHO и 8 *г* $ZnCl_2$; после обычной обработки выход метил-2,3-бензилиден-D-рибофуранозида (**V**) 8,9 *г*, т. кип. 100° (т-ра бани)/10^{-5} *мм*, $n^{20}D$ 1,5225, $[\alpha]^{20}D - 41°$ (*c* 8,49; хлф); через несколько дней начинает разлагаться. Метилированием **V** CH_3J + + Ag_2O с последующей хроматографией на Al_2O_3 (вымывание эфиром) получают метил-2,3-бензилиден-5-метил-D-рибофуранозид); очищается возгонкой при 100°/10^{-3} *мм*, $[\alpha]^{20}D - 55,6°$ (*c* 4,1; хлф.), $n^{17}D$ 1,5161; после гидролиза 0,04 н. HCl дает R_f 5-метил-D-рибозы (**VI**) 0,39 и 0,19, соответственно в C_4H_9OH + вода и *н*-C_4H_9OH + вода + H_3BO_3. **V** может быть получен из метил-D-рибопиранозида и из гуанозина. 11,4 *г* неочищ. метил-5-метил-2,3-изопропилиден-D-рибофуранозида (Levene, Stiller, J. Biol. Chem., 1934, **106**, 421) растворяют в 100 *мл* C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 (400 *г*), вымывают C_6H_6; фракции, в которых хроматографией на бумаге была обнаружена только **VI**, гидролизуют кипячением с 0,1 н. H_2SO_4; после удаления SO_4^{2-} ионитом упаривают в вакууме, выход **VI** 3 *г*, т. пл. фенилозазона 150°. Окислением Br_2 **VI** превращают в 5-метил-D-рибонолактон, т. пл 109—110° (из этилацетата), $[\alpha]^{18}D + 27,4°$ (начальное) → + 15,3° (420 мин.) (*c* 8,5, вода). Р-р хроматографически чистой **VI** в 1%-ной HCl в CH_3OH (200 *мл*) выдерживают 1,5 часа (~20°); после удаления Cl^- и выпаривания в вакууме метилируют CH_3J и Ag_2O; продукт (3,1 *г*) кипятят 1,25 часа с 0,1 н. H_2SO_4. Нейтр. р-р после удаления SO_4^{2-} упаривают в вакууме, хроматографируют на бумаге (*н*-C_4H_9OH + вода + H_3BO_3). Соответствующие полосы вымывают водой, воду и H_3BO_3 удаляют отгонкой с CH_3OH; неочищ **III** и **IV** снова раздельно хроматографируют на бумаге; выход **III** 0,5 *г*; **IV** 0,4 *г*; т. пл. озазона **IV** 161° (из CH_3OH). Часть **IV** см. РЖХим, 1956, 78207.

Е. Алексеева

15446. **Получение L-сорбозы из 5-кето-D-глюконовой кислоты (L-сорбуроновой кислоты). Джонс, Рид** (The preparation of L-sorbose from 5-keto-D-gluconic acid (L-sorburonic acid). Jones J. K. N., Reid W. W.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 11, 1682—1683 (англ.)

Для получения L-сорбозы (**I**) 5-кето-D-глюконовую к-ту (**II**) обрабатывают р-ром HCl в CH_3OH и полученный метилгликозид метилового эфира 5-кето-D-глюконовой к-ты (**III**) восстанавливают $NaBH_4$ в метил L-сорбофуранозид (**IV**), гидролиз которого приводит к **I**. 22 *г* Са-соли **II** (гидрат; 2,5 H_2O) суспендируют в смеси 500 *мл* CH_3OH и 20 *мл* HCl (*d* 1,12) Смесь размешивают до полного растворения (~18 час.), затем нагревают (40°, 24 часа); после охлаждения пропускают через амберлит IR 120 и IR 4B, р-ритель отгоняют, получают **III**, сироп, 14,2 *г*, $[\alpha]^{20}D - 24°$ (*c* 3,6; CH_3OH). К р-ру 2 *г* **III** в 10 *мл* воды прибавляют 0,5 *г* $NaBH_4$; через сутки прибавляют избыток CH_3COOH, р-р пропускают через те же иониты и сгущают в вакууме; выход сиропа 1,28 *г*; после гидролиза 1 н. H_2SO_4 (100°, 3 часа) выход **I** 0,71 *г*, т. пл. 165°; $[\alpha]^{20}D - 41°$ (*c* 1,1; вода).

А. Юркевич

15447. **Углерод-углеродные производных углеводов. Жданов Ю. А.**, Успехи химии, 1956, **25**, № 9, 1165—1172

Обзор. Библ. 30 назв. В. Ш.

15448. **Сольволиз альфа- и бета-3,4,6-триацетил-D-глюкопиранозилхлоридов. Лемьё, Хьюбер** (The solvolysis of the alpha- and beta-3,4,6-tri-O-acetyl-D-glucopyranosyl chlorides. Lemieux R. U., Huber G.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 128—133 (англ.)

Методом поляриметрии изучена кинетика сольволиза α- и β-форм 3,4,6-триацетил-D-глюкопиранозилхлорида (**I**) в лед. CH_3COOH в присутствии разбавителей и солей. Состав продуктов сольволиза определен посредством изотопного разбавления. Найдено, что сольволиз сопровождается аномеризацией; из β-**I** образуется с выходом 72% α-форма 1,3,4,6-тетраацетил-D-глюкопиранозы (**II**); α-**I** реагирует медленнее, выход β-**II** также 72%. Скорость р-ции зависит только от ионизации р-рителя, что заставляет отнести ее к сольволитич. типу S_N1, а не S_N2, как предполагалось ранее (Hassel, Ottar, Acta chem. Scand., 1947, 929). Предполагается, что β-**I** диссоциирует с образованием карбониевого иона, стереоконфигурация которого делает более вероятным реагирование с анионом CH_3COO^- с α-стороны плоскости пиранового кольца. Аналогично α-**I** образует карбониевый ион другой стереоконфигурации, более благоприятной для присоединения аниона с β-стороны плоскости пиранового кольца. Методика исследования аналогична ранее описанной (Canad. J. Chem., 1952, **30**, 295; РЖХим, 1957, 8158).

И. Лишанский

15449. **Синтетические методы получения эфиров фосфорной кислоты. Танко, Кондор** (Synthetische Methoden zur Darstellung von Phosphorsäureestern. Tankó B., Kondor J.), Acta physiol. Acad. sci hung., 1954, Supl. Tomus 5, 53—54 (нем.)

Описан синтез трех фосфатов глюкозы, применяемых в качестве субстратов для дифференцирования фосфатаз нормальных и раковых клеток и пробы на специфичность фосфогексоизомеразы. Для получения глюкозо-6-фосфата (**I**), 6-*n*-тозил-1,2-изопропилиденглюкозы детозилируют и образовавшуюся 1,2-моноацетон-5,6-ангидроглюкозу фосфорилируют кипячением с водн. р-ром K_2HPO_4; после отщепления остатка ацетона получают **I**. Глюкозо-5-фосфат (**II**) получают направленной р-цией с $POCl_3$: осторожный гидролиз 3-ацетилдиацетонглюкозы приводит к 3-ацетил-1,2-моноацетонглюкозе, которую превращают в 6-тритилпроизводное и последнее фосфорилируют $POCl_3$; последующим отщеплением ацетильной, тритильной и ацетоно-

вой групп получают II. Глюкозо-4-фосфат (III) получают из 1,2,3,4-тетраацетил-6-тритил- β-глюкозы, которая при отщеплении тритильной группы переходит в 1,2,3,6-тетраацетат, содержащий свободный гидроксил только у $C_{(4)}$; после обработки его дифенилхлорфосфонатом и удаления фенильной группы каталитич. гидрированием и ацетильных групп омылением получают III. Н. Лисовская

15450. Действие реактива Гриньяра на ангидросахара типа окиси этилена. Часть IV. Поведение метил-2,3-ангидро-4,6-бензилиден-α-D-маннозида в реакции с дифенилмагнием. Ричардс (The action of Grignard reagents on anhydro-sugars of ethylene oxide type. Part IV. The behaviour of methyl 2 : 3-anhydro—4 : 6-O-benzylidene-α-D-mannoside towards diphenylmagnesium. Richards G. N.), J. Chem. Soc., 1955, June. 2013—2016 (англ.)

Изучена р-ция метил-2,3-ангидро-4,6-бензилиден-α-D-маннозида (I) с дифенилмагнием (II) в среде кипящих эфира и толуола. В первом случае выделен метил-4,6-бензилиден-2-дезокси-2-С-фенил-α-D-глюкозид (III) (см. часть III, РЖХим, 1956, 19334). Во втором случае образуются два изомера III, из которых один (IV) является стереоизомером III, а другой (А) представляет рацемич. смесь III и IV. Частичный кислотный гидролиз приводит в обоих случаях к метил-2-дезокси-2-С-фенил-α-D-глюкозиду (V); при окислении V расходуется 1 *экв* $Pb(CH_3COO)_4$, со скоростью, указывающей на *транс*-расположение гидроксилов. На окисление метил-2-*n*-тозил-α-D-глюкозида (VI), обладающего сходным строением и полученного частичным гидролизом метил-4,6-бензилиден-2-*n*-тозил-α-D-глюкозида (VII), также расходуется 1 *экв* $Pb(CH_3COO)_4$ и с той же скоростью. Таким образом, рацемизация III сводится к обращению у оптич. центра бензилиденовой группы (ср. Ness и др., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1769; 1948, **70**, 765) и вызывается основным характером II, а также возможным появлением аниона фенила. Бензоилирование III в пиридине также вызывает рацемизацию; полученный метил-3-бензоил-4,6-бензилиден-2-дезокси-2-С-фенил-α-D-глюкозид (VIII) дает при гидролизе IV. Авторы высказывают ряд теоретич. соображений по поводу механизма р-ции Mg-органич. соединений с соединениями типа окиси этилена. Из 5,57 *мл* C_6H_5J, 1,2 *г* Mg в 20 *мл* эфира готовят II, к нему прибавляют по каплям 6 *мл* диоксана, смесь вносят в р-р 1,36 *г* I в 125 *мл* эфира и кипятят 10 час.; через 12 час. (~20°) разлагают; после отделения непрореагировавшего I, продукт р-ции (3,8 *г*) хроматографируют на Al_2O_3; вымыванием смесью эфира и петр. эфира выделены дифенил (IX) и остаток I; вымыванием $CHCl_3$ получают III, выход 19%, т. пл. 162,5—163,5° (из C_6H_6-петр. эф.), $[\alpha]^{21} D + 143°$ (*c* 1; хлф.), УФ-спектр ε 506 при 2150 А, 495 при 2550 А. II готовят, как выше, эфир отгоняют, прибавляют постепенно 50 *мл* толуола, а затем р-р 1,37 *г* I в 25 *мл* толуола и кипятят 6 час.; продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3; вымыванием смесью эфир.-петр. эфир получают 2,23 *г* IX и IV, выход 10%, т. пл. 193,5—194,5° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{19} D + 126°$ (*c* 1; хлф.), УФ-спектр: ε 498 при 2150 А; 521 при 2550 А; вымыванием $CHCl_3$ получен еще IV, всего 64%. Кипячение I и II в толуоле 3 часа приводит к образованию следующих в-в: IX 2,9 *г*; IV, выход 5%; А, выход 91%, т. пл. 144—144,5° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{22} D + 132°$ (*c* 1; хлф.); УФ-спектр: ε 501 при 2150 А, 521 при 2550 А; через 3 года т. пл. А 150—160°. III (0,319 *г*) был гидролизован смесью 25 *мл* спирта с 1 *мл* 0,1 н. HCl (кипячение 2,5 часа); получен V, т. пл. 180—181,5°, $[\alpha]^{18} D + 175°$ (*c* 0,5; сп.); УФ-спектр: ε 507 при 2100 А, 278 при 2575 А. При гидролизе IV и А также получен V. 0,494 *г* VII гидролизуют кипячением (10 час.) со смесью 25 *мл* ацетона и р-ра 1,8 *г* щавелевой к-ты в 6 *мл* воды; выход VI 96%, т. пл. 136—137° (из этилацетата), $[\alpha]^{20} D + 81°$ (*c* 1; хлф.). К р-ру 88 *мг* III в 2 *мл* C_5H_5N прибавляют 0,2 *мл* C_6H_5COCl; через 48 час. (~20°) получают VIII, т. пл. 102—103° (из разб. сп.). 55 *мг* VIII кипятят 2 часа со смесью 5 *мл* 2%-ного р-ра NaOH в спирте и 2 *мл* $CHCl_3$; получают IV, т. пл. 191—193°. А. Юркевич

15451. Реверсия сахаридов и трансгликозидирование в кислой среде. Сообщение I. К реверсии сахаридов. Тейфель, Иванский, Рутлофф (Reversion der Saccharide und Transglykosidierung in sauren Milieu. 1. Mitteilung. Zur Reversion der Saccharide. Täufel K., Iwainsky H., Ruttloff H.), Biochem. Z., 1956, **327**, № 7, 531—538 (нем.)

Исследованы методом хроматографии на бумаге р-ры, получаемые при нагревании сахаров (С) с разб. к-тами в условиях, близких к условиям, применяемым при гидролизе полисахаридов. Найдено, что при этом образуются сложные смеси, содержащие продукты реверсии и другие в-ва, напр., ангидриды С. При наличии в р-ре нескольких С в реверсии могут принимать участие различные С и образоваться ди- и олигосахариды. Н. Щербачева

15452. Синтетическая полиглюкоза и гепариноподобное производное. Лондон, Тиобалд, Твигг (Synthetic polyglucose and a heparinoid derivative. London E., Theobald R. S., Twigg G. D.), Chemistry and Industry, 1955, № 34, 1060—1061 (англ.)

Путем полимеризации моногидрата глюкозы (РЖХим, 1954, 28836) синтезирована полиглюкоза (I), содержащая ~20 глюкозных остатков. I содержит 58% 1—6 связей и менее 5% 1—3 связей, $[\alpha]^{20} D + 105°$. Свойства I отличны от свойств частично гидролизованного декстрана такого же мол. веса из *Leuconostoc mesenteroides*. Сульфирование I дало продукт, содержащий 1,76 сульфогрупп на каждый глюкозный остаток. Полиглюкозосульфат Na является антикоагулянтом, подобным гепарину с активностью 6—7 м. е. на 1 *мг* и обладает токсичностью, равной токсичности гепарина. Б. Плешков

15453. Структура агарозы — составной части агар-агара. Араки (Structure of the agarose constituent of agar-agar. Araki Choji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 543—544 (англ.)

Агароза — главная составная часть агар-агара состоит из чередующихся радикалов 1,3-β-D-галактопиранозы и 1,4-3,6-ангидро-α-L-галактопиранозы; цепь заканчивается радикалами, D-галактозой и 3,6-ангидро-L-галактозой, на восстанавливающем и невосстанавливающем концах соответственно. М. Щербачева

15454. Исследование гликозидов и изопропилиденовых производных. Синтезы, катализируемые катионитами. Эрне (Studies on glycosides and isopropylidene derivatives. Synthesis by cation exchanger catalysis. Erne Kurt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 893—901 (англ.)

Исследовано каталитич. действие катионитов (КИ) амберлит IR-120 и дауэкс-50 в Н-форме на процесс образования метилгликозидов, изопропилиденовых производных, а также на процесс изомеризации альдоз. Образование гликозидов изучено на примерах р-ций CH_3OH с глюкозой (I), мальтозой (II), лактозой (III) и фруктозой (IV). Р-цию с I проводили при 20° в течение 10, 15, 20, 300 час. и, кроме того, 100 час. при 65°. По окончании р-ции измеряли уд. вращение и восстановительную способность р-ра. По этим данным построены кривые изменения уд. вращения и восстановительной способности в функции времени, которые сходны с аналогичными кривыми, полученными в результате р-ций, катализируемых сильными к-тами.

В продуктах р-ции с помощью хроматографии на бумаге найдены: метилглюкофуранозид, α-метил- D-глюкопиранозид (**V**), β-метил-D-глюкопиранозид (**VI**), гликозиды дисахаридов, трегалоза, **II** и изомальтоза. В качестве основного продукта р-ции выделен **V** (до 80%). Р-ция CH_3OH с **II** и **III** приводит главным образом к образованию гликозидов моносахаридов, что указывает на преобладание р-ции метанолиза над процессом образования гликозидов. Хроматограмма р-ра после р-ции с **II**, содержит помимо в-в, указанных для **I**, еще несколько пятен, соответствующих олигосахаридам, содержащим 3 и более остатков **I**. Попытка проведения р-ции с **IV** привела к быстрому разложению в-ва. Изучено взаимодействие ацетона с **I** и **IV** в присутствии КИ. **IV** реагирует относительно быстро при ~20° и через 24 часа образуется с выходом 40% 1, 2; 4,5-диизопропилиденфруктоза (**VII**). На хроматограмме найдены лишь следы моноацетонового производного. Р-ция с **I** протекает при более высокой т-ре и приводит к образованию равных кол-в 1,2 моно-(**VIII**) и 1,2; 5,6-диизопропилиденглюкофуранозы (**IX**). Попытка использовать КИ для выделения **IV** в виде **VII** после изомеризации **I** в **IV** действием р-ра бората не удалась, так как присутствие боратов тормозит р-цию ацетонирования. После удаления H_3BO_3 легко образуется **VII**. Р-ции, требовавшие нагревания, проводились в перколяторе спец. конструкции. При р-ции 25 *г* **I** с 400 *мл* CH_3OH и 25 *г* КИ (65°, 60 час.,) получено 82% **V**, т. пл. 166° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}$ $D+160°$ (*c* 0,5; вода), и 0,9 *г* **VI**, т. пл. 103—107° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}$ D—32° (*c* 1,1; вода). При р-ции **II** с CH_3OH получено 48% **V** (65°, 50 час.). Перколяция суспензии 25 *г* **III** в 400 *мл* CH_3OH дала также небольшое кол-во **V** и α-метилгалактопиранозид. 8 *г* **IV** и 8 *г* КИ встряхивали (~20°) с 150 *мл* ацетона до постоянного уд. вращения р-ра; р-р обработали $CaCO_3$, выпарили в вакууме, остаток извлекли смесью эфира с петр. эфиром (1 : 20); получено 4,4 *г* **VII** , т. пл. 118°, $[\alpha]^{20}$ D—159° (*c* 0,5; вода). Из 4 *г* **I** 75 *мл* ацетона в присутствии 8 *г* КИ и 4 *г* безводн. $CaSO_4$ при извлечении 25 час. в аппарате Сокслета получено 1,6 *г* **IX**, т. пл. 105—107° (из *н*-гептана), и 0,8 *г* **VIII**, т. пл. 143—145° (из смеси сп.-петр. эф.). **IX** и **VIII** разделены обработкой C_6H_6.

А. Юркевич

15455. 3,6-Ангидро-D-галактоза как составная часть ϰ-каррагеенина. О'Н и л л (3.6-Anhydro-D-galactose as a constituent of ϰ-carrageenin. O'N e i l l A. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2837—2839 (англ.)

При меркаптолизе ϰ-каррагеенина (**I**) получены диэтилмеркаптали (ДЭМ) D-галактозы (**II**) и 3,6-ангидро-D-галактозы (**III**). **III** охарактеризована превращением в фенилозазон (**IV**) и диметилацеталь 2,4,5-три-*п*-нитробензоилового производного (**V**); спектрофотометрически установлено, что **I** содержит 24% **III**. **I** извлекают из *Chondrus crispus* водой (80°), осаждают спиртом, фракционируют медленным прибавлением 1 *M* KCl к быстро перемешиваемому 0,1%-ному р-ру при 25° (до 0,15 *M* KCl). **I** центрифугируют, диализуют, осаждают спиртом, снова фракционируют и переводят в Na-соль; содержит 38,5% **II**, 26,3% сульфата, $[\alpha]^{24}$ *D* +60,3° (*c* 0,3; вода), УФ-спектр нейтрализованного р-ра после гидролиза **I** к-той идентичен со спектром 5-оксиметилфурфурола (**VI**). К 10 *г* **I** при перемешивании (0°) медленно прибавляют 60 *мл* конц. HCl, перемешивают еще 30 мин., приливают по каплям 25 *мл* C_2H_5SH (**VII**), перемешивают 3 часа (0°), затем 96 час. при 12—14°; через 24 часа добавляют 6 *мл* **VII**; р-р выливают в суспензию 150 *г* $PbCO_3$ в 250 *мл* льда с водой, осадок промывают холодной водой, удаляют Pb в виде PbS, деионизируют р-р взбалтыванием с ионитами IR-100 и IR-4B и сгущают в вакууме; получают 2,28 *г* ДЭМ **II**, т. пл. 141—142° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* —4,8° (*c* 2; вода). Маточный р-р извлекают в экстракционном аппарате 250 *мл* эфира (18 час.); при охлаждении экстракта выпадают еще 0,33 *г* ДЭМ **II**; эфир. р-р сгущают и выделяют 1,48 *г* ДЭМ **III** (**VIII**), т. пл. 112—113° (из этилацетата + петр. эф.), $[\alpha]^{25}$ *D* —10° (*c* 1; вода); +26,8° (*c* 1; C_5H_5N). Р-р 100 *мг* **VIII** и 175 *мг* $HgCl_2$ в 5 *мл* воды нагревают с 300 *мг* $CdCO_3$ (50°, 6 час.), фильтруют, извлекают $HgCl_2$ эфиром, водн. р-р сгущают в вакууме до сиропа 3,6-ангидроальдегидо-D-галактозы (**IX**), которая дает р-цию Селиванова, восстанавливает р-р Фелинга (25°) и окрашивает р-р Шиффа. С $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ и CH_3COONa в водн. р-ре (80°, 2 часа) **IX** дала **IV**, т. пл. 216—217° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}$ *D* +71° (*c* 0,3; CH_3OH). **IX** через сиропообразный диметилацеталь превращают в **V** (Haworth, J. Chem. Soc., 1940, 620), т. пл. 111—112°. 20 *г* безводн. метил-α-D-галактопиранозида с 22 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ дают 5,6 *г* метил-6-*n*-тозил-α-D-галактопиранозида (**X**), т. пл. 172—174° (разл.), $[\alpha]^{27}$ *D* +106° (*c* 1,2; C_5H_5N); обработкой 3 *г* **X** р-ром NaOH в спирте получают 1,34 *г* метил-3,6-ангидро-α-D-галактопиранозида (**XI**), т. пл. 139—140°, $[\alpha]^{26}$ *D* +80° (*c* 1; вода). К р-ру 0,5 *г* **XI** в 0,75 *мл* конц. HCl (0°) прибавляют 0,5 *мл* **VII**, перемешивают 1,5 часа (0°), разбавляют водой со льдом и выделяют 485 *мг* **VIII**, идентичного полученному из **I**.

В. Зеленкова

15456. Производные 4-β-D-галактопиранозил-3,6-ангидро-D-галактозы из ϰ-каррагеенина. О'Н и л л (Derivatives of 4-0-β-D-galactopyranosyl-3.6-anhydro-D-galactose from ϰ-carrageenin. O' N e i l l A. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6324—6326 (англ.)

Из маточного р-ра после отделения диэтилмеркапталей (ДЭМ) D-галактозы (**I**) и 3,6-ангидро-D-галактозы (**II**), получаемых при частичном меркаптолизе ϰ-каррагеенина (**III**) (см. пред. реф.), ацетилированием получен кристаллич. гексаацетат диэтилмеркапталя дисахарида (**IV**) $C_{28}H_{42}O_{15}S_2$; после дезацетилирования **IV** получен кристаллич. ДЭМ (**V**), из которого после восстановительного обессеривания получен 4-β-D-галактопиранозил-1-дезокси-3,6-ангидро-D-галактит (**VI**), охарактеризованный гидролизом и окислением $NaJO_4$. В связи с полученными результатами обсуждается строение **III**. Р-р, полученный после описанной (см. пред. реф.) обработки 10 *г* **III** и извлечения ДЭМ **I** и **II** упарен в вакууме до сиропа, который просушен сперва прибавлением спирта и отгонкой, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5, выход 4,1 *г*. Аморфное в-во растворено в 40 *мл* пиридина и ацетилировано (0°) 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (5°, 4 дня); выход смеси ацетилированных ДЭМ (**VII**) 6,33 *г*; 200 *мг* **VII** хроматографированы на магнезоле с целитом (5 : 1), проявление 1%-ным р-ром *трет*-бутанола в C_6H_6 (1,2 *л*). В-во из средней части колонки вымыто ацетоном, сироп (после удаления ацетона) повторно хроматографирован и перекристаллизован из водн. спирта, кристаллич. **IV** применен для затравки **VII**; выход **IV** 5,2 *г*, т. пл. 118—119°, $[\alpha]^{25}$ *D* —4° (*c* 1,2; хлф.). Дезацетилирование 1,5 *г* **IV** в 15 *мл* абс. CH_3OH проведено 4,5 *мл* CH_3ONa (0,5 *г* Na в 100 *мл* CH_3OH). Через 18 час. (5°) р-р нейтрализован разб. CH_3COOH, деионизирован амберлитом IR-100 и IR-4B, упарен до сиропа, который просушен в вакууме над P_2O_5; выход **V** 774 *мг*, т. пл. 116,5—117,5° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{25}$ *D* +4° (*c* 1,8; вода). При гидролизе 0,2 н. H_2SO_4 (100°, 18 час.) найдены **I**, C_2H_5SH, 5-оксиметилфурфурол и другие продукты расщепления **II**. Для обессеривания 400 *мг* **V** в 10 *мл* 70%-ного спирта кипятили 3,5 часа с 4—6 *г* скелетного Ni-W4; из фильтрата после отгонки спирта, деионизации, сгущения до сиропа и сушки в вакууме получен **VI**

$C_{12}H_{22}O_9$, выход 166 *мг*, т. пл. 135—136° (из абс. сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* +12,5° (*c* 1,0; вода). При гидролизе **VI** 0,5 н. H_2SO_4 (100°, 20 час.) получена **I** и сироп 1-дезокси-3,6-ангидро-D-галактита, который идентифицирован хроматографией на бумаге путем сравнения с образцом, полученным из заведомого образца ДЭМ **II**. На окисление **VI** расходуется ∼2 молей $NaJO_4$ (25°; 24 часа) и образуется ∼1 моль HCOOH; HCOH и CH_3COH не обнаружены. Все т-ры плавления исправлены

А. Лютенберг

15457. Самоокисление терпинолена, инициированное перекисью бензоила. Сайто, Тидзимацу, Мацуо, Фусидзаки (過酸化ベンゾイルを用いたターピノーレンの自働酸化. 齋藤眞澄, 千々松宜男, 松尾隆雄, 伏崎彌三郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 1, 130—131 (япон.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1956, 13003) установлено, что терпинолен (**I**) окисляется кислородом воздуха в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ с образованием гидроперекиси (**II**). Конц-ия **II** увеличивается и достигает определенного максимума при каждой данной т-ре (при скорости пропускания воздуха 14—15 *л/час* максим. конц-ия **II** составляет при 10° 31,1% через 105 час.; при 20°—25,5% через 105 час.; при 30°—15,3% через 100 час.; при 40° —14,2% через 80 час.; при 50° —13% через 48 час. от начала процесса окисления), после чего конц-ия **II** снижается. После восстановления **II** посредством Na_2SO_3 разгонкой реакционной смеси удается выделить спиртовую фракцию, состоящую в основном из *n*-ментадиенола, и кетонную фракцию, содержащую в основном пиперитон. Эти результаты подтверждают, что окисление терпинолена проходит по третичному атому углерода.

Л. Яновская

15458. Изучение перечной мяты. II. Инфракрасные спектры изомеров ментола. Уэда, Мицуи (薄荷の研究. 第2報. 赤外線分光分析による薄荷異性體の研究. 上田博夫, 三井哲夫), 日本農藝化化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, **28**, № 12, 945—950 (япон.; рез. англ.)

Сняты ИК-спектры *l*-ментола (**I**), т. пл. 42,5—43° (из петр. эфира), [α] *D* —48,3° (в сп.); *n*-нитробензоат, т. пл. 63,5°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 154°, *d*-неоментола (**II**), *d*-изоментола (**III**), *d*-неоизоментола (**IV**) и их 3,5-динитробензоатов. **II**, **III** и **IV** синтезируют из **I**. **II** получают по методу Рида (J. Chem. Soc., 1934, 313), т. кип. 83—84°/14 *мм*; *n*-нитробензоат, т. пл. 96°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 154°. **I** окисляют в *l*-ментон, 25 *г* которого подвергают инверсии с 100 *мл* 90%-ной H_2SO_4 при 30°, получают 23 *г* смеси (**V**) *l*-ментона с 46% *d*-изоментона (**VI**), т. кип. 62—62,5°/5 *мм*, $[\alpha]^{20}$ *D* +27,43°. Из 45,2 *г* **V** (*c* 42,5% **VI**) получают 48 *г* смеси оксимов, т. кип. 118,5—122°/4 *мм*, [α] *D* —4,63°, в которой 43% оксима **VI**. Восстанавливают 19 *г* этой смеси (37,5% оксима **VI**) 32,5 *г* Na в 250 *мл* абс. спирта и выделяют 20,2 *г* хлоргидрата инвертированного ментиламина, $[\alpha]^{16}$ *D* —16,97 (в воде), в котором 32,5% хлоргидрата *d*-изоментиламина (**VII**); основание, т. кип. 68°/6 *мм*. Из 7 *г* инвертированного ментиламина (59% **VII**) с 7 *г* салицилового альдегида получают салицилид, из которого выделяют 3 *г* салицилида **VII**, т. пл. 122° (из CH_3OH), $[\alpha]^{17}$ *D* +76,61° (хлф.). Разлагают 12,4 *г* последнего водн. H_2SO_4 1,5 часа, получают 8 *г* **VII**, $[\alpha]^{10}$ *D* +23,4° (в воде), из которого в 11 *мл* конц. H_2SO_4, 47 *мл* воды и 14 *мл* р-ра 3,1 *г* $NaNO_2$ получают 2,8 *г* **III**, т. пл. 84,5—85° (из петр. эф.), $[\alpha]^{15}$ *D* +27° (*н*-гексан); *n*-нитробензоат, т. пл. 56°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 146°. Восстанавливают 40,5 *г* **V** с 41% **VI** в 60 *мл* *изо*-C_3H_7OH по Меервейну — Пондорфу, получают 36 *г* смеси **I**, **II**, **III** и **IV** (27, 1%). Этерифицируют 35 *г* этой смеси (с 28,5% **IV**) в 79 *мл* пиридина 21 *мл* *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ и подвергают частичному омылению. Получают 16 *г* смеси **III** и **IV**, т. кип. 86—88°/11 *мм*, [α] *D* +11,24° (*c* 39,3%; **IV**). Этерифицируют 16 *г* этой смеси в 48 *мл* пиридина, 28,6 *г* 3,5-динитробензоилхлорида и выделяют 1,9 *г* 3,5-динитробензоата **IV**, т. пл. 99,5—100,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{10}$ *D* —8,9° (хлф.). При омылении последнего 5%-ным KOH в CH_3OH получают 630 *мг* **IV**, т. кип. 77,5—78,0°/7 *мм*, $[\alpha]^{15}$ *D* +1,04; *n*-нитробензоат, т. пл. 73°. Характерные линии ИК-адсорбции **I** — 10,88 μ, **II** — 12,26 μ и 14,70 μ, **III** — 13,02 μ, **IV** — 12,58 μ и 14,45 μ. Приведены ИК-спектры **I**, **II**, **III**, **IV** и их 3,5-динитробензоатов.

Н. Швецов

15459. Синтез производных камфоры. IX. Механизм изомеризации α,π-дигалокамфоры дымящей серной кислотой. Нисикава, Хагивара (樟腦誘導體の合成研究. 第9報. α, π-Dihalocamphorの發烟硫酸による異性化の機構. 西川正元, 萩原彥一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 3, 309—312 (япон.; рез. англ.)

Как показано ранее (J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 634) *α-транс*-π-дигало-D-камфора изомеризуется под влиянием дымящей H_2SO_4 и превращается в 6-*транс*-π-дигало-L-камфору. Исходя из механизма рацемизации камфоры (Асахина, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 1937, **13**, 38), предположено, что в процессе изомеризации промежуточно образуется 5-*транс*-π-дигало-D-камфора. С целью подтвердить это предположение, исходя из *транс*-π-D-хлоркамфоры (**I**), синтезирована 5-бром-*транс*-π-хлор-D-камфора (**II**). Однако **II** не изменяется под влиянием дымящей H_2SO_4, так же устойчива к действию дымящей H_2SO_4 α-бром-6-*транс*-π-дихлор-L-камфора (**III**). 40 *г* **I**, 45 *г* SeO_2 и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 15 час., разбавляют водой, получают 40 *г* *транс*-π-хлор-D-камфохинона (**IV**), т. пл. 176° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}$ *D* +27,1° (*c* 1; хлф.). Из **IV** действием 40%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ получают гидразон **IV** (**V**), т. пл. 180° (разл., из этилацетата), $[\alpha]^{22}$ *D* +297,6° (*c* 1; сп.). 11 *г* **V** кипятят с 15 *г* желтой HgO и 30 *мл* C_6H_6 3 часа, р-ритель удаляют, получают 11,5 *г* *транс*-π-хлордиазо-D-камфоры (**VI**), т. пл. 75° (из петр. эф.). 2 *г* **VI** нагревают с 6 *г* порошка Cu при 150° до прекращения выделения N_2, растворяют в эфире, фильтруют, из фильтрата выделяют *транс*-π-хлор-β-перициклокамфанон (**VII**), т. кип. 135°/13 *мм*; оксим, т. пл. 119° (из лигр.), $[\alpha]^{22}$ *D* +4,4° (*c* 1%; сп.). 5 *г* **VII** обрабатывают 16 *мл* р-ра HBr в лед. CH_3COOH, через 3 часа выливают в воду, извлекают эфиром, получают 6,5 *г* **II**, т. пл. 129° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* +25,1° (*c* 1%; сп.); оксим, т. пл. 131°, $[\alpha]^{30}$ *D* —24,3° (*c* 1%; сп.). 4,5 *г* **VI** нагревают с 7 *мл* лед. CH_3COOH 10 мин. на водяной бане, р-ритель удаляют, остаток растворяют в эфире, разгонкой выделяют 4 *г* *транс*-π-хлор-7-кетоэпифенхилацетата (**VIII**), т. кип. 180—185°/7 *мм*, т. пл. 79° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}$ *D* +21,8° (*c* 1%; сп.). К 5 *г* 6-*транс*-π-дихлор-L-камфоры (**IX**) в 2 *г* лед. CH_3COOH, добавляют 3 *г* Br_2, нагревают на водяной бане до обесцвечивания, добавляют еще 1,5 *г* Br_2, нагревают 5 час., выливают в воду, извлекают эфиром, получают 6 *г* **III**, т. пл. 156° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* —80,0° (*c* 1%; сп.); при нагревании **III** (1 час, 100°) с Al и HCl дает **IX**.

Л. Яновская

15460. Изучение сесквитерпеноидов. II. Образование γ-кетокислот из лактонов. Мацумура, Иваи,

Оки (セスキテルペノイドの研究・第2報・ラクトンよりケト酸の合成・松村久吉,岩井一成,大木英二),薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 10, 1029—1032 (япон.; рез. англ.)

Для определения конфигурации устойчивого лактонового цикла тетрагидроалантолактона (I) и дигидроизоалантолактона (II) (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 75038) эти в-ва окисляют в γ-кетокислоты (III) и (IV) и циклизуют в бутенолид (V) и бутеролид (диенлактон) (VI). V восстанавливают в лактон (VII). II озонируют и получают кетолактон (VIII), который гидролизуют в оксикетокислоту (IX). При окислении последней получают дикетокислоту (X). Из 3-кетолактона (XI) (см. ссылку выше) при размыкании цикла получают кетокислоту, которая дает при окислении дикетокислоту (XII). V не реагирует с CH_2N_2 и $(CH_3CO)_2O$. Гидролизуют 0,5 *г* I нагреванием с 20 *мл* 3%-ного NaOH 4—5 час., нейтрализуют 10%-ной CH_3COOH и продукт р-ции в 5 *мл* пиридина окисляют 0,5 *г* CrO_3 в 5 *мл* пиридина при 15—20°2 дня, получают 250 *мг* **III**, возвращается 130 *мг* **I**. Из 0,5 *г* **II** аналогично получают 220 *мг* IV, из 100 *мг* **XI**—50 *мг* **XII**, т. пл. 156—157° (из эф.-бзл.). Из 500 *мг* **VIII** при гидролизе получают **IX**, т. пл. 184—186° (из эф.-петр. эф.), которая дает при окислении 170 *мг* **X**, т. пл. 125—126° (из бзл.-петр. эф.) Кипятят 250 *мг* III с CH_2N_2 в CH_3OH, насыщ. HCl (газ), 4 часа, получают 150 *мг* **V**, т. пл. 113—114° (из петр. эф.), $[\alpha]^{22}D+124{,}6°$ (*с* 2,3; хлф.). При кипячении с $(CH_3CO)_2O$ 4 часа **III** тоже дает **V**. Аналогично из 220 *мг* **IV** получают 180 *мг* **VI**, т. пл. 121—122° (из бзл.), $[\alpha]^{17}D+249{,}9°$ (*с* 2,0; хлф.). Восстанавливают 0,2 *г* **V** в 30 *мл* спирта 30 *г* 3%-ной амальгамы Na, получают **VII**, т. пл. 105—108° (из бзл.), $[\alpha]^{17}D—19{,}5°$ (*с* 2,0; хлф.). Озонируют 2 *г* **II** в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (пропускают O_3 4 часа и оставляют на сутки),

II без ⌐; V с ⌐

X R = O; R′ = H_2

XII R = $<^{H}_{CH_3}$; R′ = O

получают **VIII**, т. пл. 198—199° (из CH_3OH). Аналогично озонируют 590 *мг* **IV** и 180 *мг* **VI** и выделяют продукты р-ций в виде комплексов с димедоном — 240 *мг* с т. пл. 188—190° и 120 *мг* с т. пл. 185—190° соответственно. Приведены $\lambda_{макс}$ **V**, **VI**, **VII**, **IX** и графики ИК-спектров **I** и **V**. Н. Швецов

15461. Синтезы в области дитерпеновых смоляных кислот. Шаха, Гангули, Дутта (Synthetic studies in diterpenoid resin acids. Saha Narendra Nath, Ganguly Bejoy Kumar, Dutta Phanindra Chandra), Chemistry and Industry, 1956, № 19, 412—413 (англ.)

С целью изыскания пространственно избирательных путей синтеза соединений типа абиетиновой и подокарповой к-т проведен синтез 1,12-диметил-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантренкарбоновой-1 к-ты (I). Кетон (II) при конденсации с $CNCH_2COOC_2H_5$ дает цианоэфир (III), т. пл. 128—129°.

I R = $<^{CH_3}_{COOH}$; **II** R = O;

II R = $C(CN)COOC_2H_5$;

III R = $<^{CN}_{CH(CN)COOC_2H_5}$;

V R = $<^{CO}_{CH_2CO}>O$

VI R = $<^{COOH}_{CH_2COOCH_3}$; **VII** R = $<^{COOCH_3}_{CH_2COOCH_3}$;

VIII R = $<^{COOCH_3}_{CH_2COOH}$; **IX** R = $<^{COOCH_3}_{CH_2Br}$; **X** R = $<^{CH_3}_{COOCH_3}$:

XI R = $<^{H}_{CH(CN)C(CH_3)_2OH}$; **XII** R = $<^{H}_{C(CN)=C(CH_3)_2}$

Из **III** и HCN с хорошим выходом получают дицианоэфир (**IV**), т. пл. 144—145°, который осторожным гидролизом переводят в ангидрид (**V**), выход ~100%, т. пл. 180—190°. **V** при действии CH_3ONa в CH_3OH дает кислый эфир (**VI**), т. пл. 186°; анилид, т. пл. 191—192°. **VI** этерифицируют CH_2N_2, полученный диэфир (**VII**), т. кип. 200—205°/0,4 *мм*, подвергают частичному гидролизу и получают кислый эфир (**VIII**), т. пл. 185°; анилид, т. пл. 195—196°. Ag-соль **VIII** действием Br_2 в кипящем CCl_4 переводят в бромид (**IX**) (побочно идет бромирование в ядро). **IX** кипятят с Zn-пылью и CH_3COOH, затем с Zn-пылью и CH_3CONH_2 и получают (**X**), очищен возгонкой и перекристаллизацией из CH_3OH, т. пл. 89—90°. **X** при гидролизе (KOH в C_4H_9OH) дает **I**, т. пл. 135—136°, имеющую, вероятно, конфигурацию дегидроабиетиновой к-ты. При взаимодействии **III** и CH_3MgJ в присутствии Cu_2J_2 получают оксинитрил (**XI**), выход 30%, т. пл. 173—174°. При дегидратации **XI** действием P_2O_5 в кипящем C_6H_6 получают непредельный нитрил (**XII**) т. пл. 128—129°. В. Коптюг

15462. Тритерпеноиды. Часть XVIII. Строение филлантола и циклоартенола. Бартон, Пейдж, Уорнхофф (Triterpenoids. Part XVIII. The Constitutions of phyllanthol and cycloartenol. Barton D. H. R., Page J. E., Warnhoff E. W.), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2715—2719 (англ.)

Разработан метод, позволивший доказать строение филлантола (I) и циклоартенола (II). Метод основан на изомеризации циклопропанового кольца в I и II с помощью HCl и DCl с последующим сравнением интенсивности поглощения при 1380 (группа CH_3) и 1450 $см^{-1}$ (группа CH_2). Увеличение интенсивности полосы при 1380 $см^{-1}$ наблюдается при изомеризации I и II под действием HCl, но не DCl, что говорит об образовании групп CH_3 под влиянием HCl и групп CH_2D при действии DCl. При изомеризации филлантана (III) под действием HCl образуется α-амирен (IV), содержащий в молекуле 6 групп CH_3, т. е. на одну группу больше, чем в исходном I (не считая групп *гем*-CH_3, которые дают полосы 1370 и 1386 $см^{-1}$). При изомеризации III под действием DCl получают 27-дейтеро-α-амирен (IVa), имеющий лишь 5 групп CH_3. Отсюда видно, что при размыкании циклопропанового кольца образуется дополнительная группа CH_3, чем подтверждается строение I и III. Циклоартан (IIa) при изомеризации под действием HCl дает $\Delta^{9(11)}$-ланостен (V), имеющий на одну CH_3-группу больше, чем смесь 19-дейтеро-$\Delta^{8(9)}$-ланостена (Va) и его $\Delta^{7(8)}$-изомера (Vб), образующаяся при изомеризации IIa под действием DCl. Структура II и IIa подтверждается далее тем, что Va, полученный из

I, Ia; IV, IVa; II, IIa; III, IIIa; V

I, II R = OH; Ia, IIa R = H: III R = CH_3, IIIa R = CH_2D
IV, V R = H, R′ = CH_3; IVa R = H, R′ = CH_2D.

ацетата II изомеризацией под действием DCl и последующим гидрированием, гидролизом и восстановлением по Кижнеру, имеет также на одну CH_3-группу меньше, чем ланостан (VI). Р-р 109 *мг* 3,5-циклохолестана (VII) в 3 *мл* $CHCl_3$ и 4 капель воды насыщают HCl и оставляют при 20° на 24 часа. После хроматографирования получают 3-метил-А-нор-$\Delta^{3(5)}$-холестен, т. пл. 64—64,5°, [α] *D* +53° (*c* 1,99). При расщеплении циклопропанового кольца I с помощью DCl в $CHCl_3$ получен IVa, т. пл. 118—119°, [α] *D*+89° (*c* 1,65). Смесь *трет*-бутилата K (из 300 *мг* K и 16 *мл* *трет*-C_4H_9OH), 500 *мг* ланостантриона-3,7,11 и 3 *мл* безводн. NH_2NH_2 нагревают 12 час. при 165°, получают ланостанон-11, выход 22%, т.пл. 95—95,5°, [α] *D* +59° (*c* 2,04). Р-р 202 *г* последнего в 5 *мл* абс. эфира прибавляют к кипящему р-ру 450 *мг* $LiAlH_4$ в 10 *мл* эфира. Получен ланостанол-11β (VIII), т. пл. 132—133°, [α] *D* +52° (*c* 2,45). Р-р 208 *г* VIII в 10 *мл* абс. пиридина и 1 *мл* $POCl_3$ нагревают 1 час при 100°, получают 54 *мг* V, т. пл. 86—87°, [α] *D* +79° (*c* 3,07). При обработке 95 *мг* II DCl получают смесь Va и Vб, т. пл. 66—70°. Аналогичная обработка 377 *мг* ацетата II приводит к смеси изомеров, т. пл. 133—145°. Последнюю гидрируют в 50 *мл* CH_3COOH с 200 *мг* PtO_2 при 80°, продукт (354 *мг*) обрабатывают 2,5 *мл* 40%-ной CH_3COOOH в 25 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* $CHCl_3$ и оставляют на 12 час., получают ацетат 19-дейтероланостанола (IX), т. пл. 147—151°, [α] *D* +39° (*c* 1,91). Гидролиз IX, окисление CrO_3 и восстановление по Кижнеру приводят к 19-дейтероланостану, т. пл. 97—98,5°, [α] *D* +33° (*c* 1.84). [α] *D* измерены в $CHCl_3$. Приведены спектральные данные полученных в-в. Сообщение XVII см. РЖХим, 1955, 18838. С. Ананченко

15463. Тритерпеноиды. Часть XIX. Строение лантадена В. Бартон, Майо, Варнхофф, Егер, Перольд (Triterpenoids. Part XIX. The constitution of lantadene B. Barton D. H. R., Mayo P. de, Warnhoff E. W., Jeger O., Perold G. M.), J Chem. Soc., 1954, Nov., 3689—3692 (англ.)

Показано, что лантаден В имеет состав $C_{35}H_{52}O_5$ и является 22β-(β,β-диметилакрилокси)-олеаноновой к-той (I). При пиролизе метилового эфира I получается β,β-диметилакриловая к-та (II) и в-во, которое после гидрирования дает метиловый эфир олеанолевой к-ты (III). При щел. гидролизе I образуются II и 22 β-оксиолеаноновая к-та (IV), строение которой доказано этерификацией и окислением в метиловый эфир 22-кетоолеаноновой к-ты (V). При взаимодействии I с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa образуется смешанный ангидрид (VII). Неочищ. I выделен из листьев *Lantana camara* L по ранее описанному методу (Louw, Onderstepoort J. Vet. Sci., 1943, **18**, 197; 1948, **23**, 233; 1949, **22**, 321, 329) и имел т. пл. 274—282° (разл.), $[\alpha]_D$ +82° (*c* 2,00), $\lambda_{макс}$ 211 *мμ* (ε 16 900). После хроматографирования этого продукта на силикагеле получен I, выход 90%, т. пл. 293—294° (разл.), $[\alpha]_D$ +85° (*c* 2,40), $\lambda_{макс}$ 214 *мμ* (ε 18 000); оксим, т. пл. 268—269° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 264—265°. Метиловый эфир I, т. пл. 234—236°, $[\alpha]_D$ +89° (*c* 2,00). Кипячение (3 часа) 133 *мг* I, 50 *мг* CH_3CO_2Na и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ приводит к VI (142 *мг*), т. пл. 179—189°. Пиролиз метилового эфира I проводят при 550°/0,5 *мм*. Из кислой фракции выделяют II, т. пл. 64—66°. Нейтр. фракцию растворяют в гексане, выпадает I; фракцию, растворимую в гексане, фильтруют через Al_2O_3, гидрируют в CH_3COOH в присутствии PtO_2, кипятят (20 мин.) с 5%-ным метанольным р-ром KOH и получают III. Кипятят (6 час.) 400 *мг* I с 20 *мл* 4%-ного спирт. р-ра KOH, р-ритель удаляют, прибавляют воду и отфильтровывают соль IV. Подкисленный фильтрат перегоняют с паром и из дистиллата получают *п*-бромфенациловый эфир II, т. пл. 100—100,5° и *п*-фенилфенациловый эфир II, т. пл. 142—143°. После подкисления соли IV получена IV, т. пл. 233—236° (разл.), $[\alpha]_D$ +90° (*c* 1,55); метиловый эфир, т. пл. 188—189°, $[\alpha]_D$ +86° (*c* 2,06). Последний при окислении (CrO_3 в CH_3COOH) дает V, т. пл. 204—206°, $[\alpha]_D$ +40° (*c* 2,38). Р-р 52 *мг* IV в 5 *мл* CH_3COOH гидрируют в присутствии PtO_2, продукт метилируют CH_2N_2 и кипятят (15 мин.) с 5 *мл* 5%-ного метанольного р-ра KOH, обрабатывают C_6H_5COCl в пиридине и получают 37 *мг* бензоата метилового эфира 22β-бензоилоксиолеанолевой к-ты, т. пл. 210,5—212°, $[\alpha]_D$ +60°, (*c* 1,87), $\lambda_{макс}$ 229 *мμ* (ε 29 700). $[\alpha]_D$ измерено в $CHCl_3$, $\lambda_{макс}$ в спирте. С. Ананченко

15464. Тритерпеноиды. Часть XX. Строение и стереохимия нового тетрациклического тритерпеноида. Барон, Овертон (Triterpenoids. Part XX. The constitution and stereochemistry of a novel tetracyclic triterpenoid. Barton D. H. R., Overton K. H.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2639—2652 (англ.)

Предложена структура α-оноцерадиендиола (I), выделенного ранее из корней (*Ononis spinosa* L., Hlasiwetz, J. prakt. Chem., 1855, **65**, 419). При гидрировании диацетата I (II) в CH_3COOH над Pt образуются все три возможных изомера диацетата α-оноцерандиола (III), (IV) и (V), которые при гидролизе дают соответствующие α-оноцерандиолы (VI), (VII) и (VIII). Последние при окислении переходят в дикетоны (IX), (X) и (XI), из которых при восстановлении по Кижнеру получают оноцераны (XII), (XIII) и (XIV). Изучением продуктов частичного гидролиза II показано, что молекула I симметрична, а следовательно обе OH-группы структурно эквивалентны. Окисление I приводит к α-оноцерадиендиону (XV). При озонировании II дает диацетат биснордикетооноцерандиола (XVI), что подтверждает наличие двух экзоциклич. CH_2-групп в I. Восстановлением по Кижнеру из XV получают α-оноцерадиен (XVII). При бромировании X дает тетрабромпроизводное X (XVIII). Поскольку XVIII при восстановлении с Zn-пылью в CH_3COOH снова переходит в X, бромирование X, очевидно, не сопровождается перегруппировками. Обработка XVIII коллидином приводит к непредельному бисмонобромке-

тону (XIX), в котором УФ-спектром подтверждено наличие двух $-COC(Br)=CH$-групп, откуда следует, что I содержит $-CH(OH)CH_2CH_2$-группировку. При гидролизе XVI получают соответствующий свободный дикетодиол (XX), который под влиянием PCl_5 дегидратируется и перегруппировывается в динороноцерадиендион (XXI), наличие изопропилиденовой группировки, в котором доказано озонированием. Эти эксперименты доказывают присутствие в I двух $-C(CH_3)_2CH(OH)CH_2CH_2$-группировок. Дегидрирование I и XVII с Se приводит соответственно к 1,2,5,6-тетраметилнафталину (XXII) и 1,2,5-триметилнафталину (XXIII). При окислении XX получают динороноцерантетраон (XXIV), который образуется также и при озонировании XV. Восстановлением по Кижнеру из XXIV приготовляют углеводород (XXV), дающий при дегидрировании 1,5-диметилнафталин (XXVI). При кислой изомеризации (в мягких условиях) из I образуется β-оноцерадиендиол (XXVII). При действии OsO_4 на диацетат XXVII (XXVIII) с последующим восстановлением $LiAlH_4$ получают оноцерангексанолл (XXIX). При обработке XXIX $Pb(OCOCH_3)_4$ ацетона не образуется, что опровергает старые данные о наличии $(CH_3)_2C$-группы в XXVII (см. Zimmermann, Helv. chim. acta, 1938, **21**, 853; 1940, **23**, 1110). Окислением XXVII или изомеризацией XV в кислой среде приготовляют β-оноцерадиендион (XXX). Гидрирование XXVIII над Pt в CH_3COOH приводит к III, откуда следует, что изомеризация α-ряда в β-ряд не сопровождается перегруппировкой скелета. Обработка XV и II $CH_3COOH-H_2SO_4$ приводит в результате циклизации соответственно к γ-оноцерендиону (XXXI) и к диацетату γ-оноцерендиола (XXXII), который при окислении CrO_3 дает диацетокси-γ-оноцеренон (XXXIII). Восстановлением последнего $LiAlH_4$ с последующей дегидратацией получают диацетат γ-оноцерадиендиола (XXXIV). Обработкой γ-оноцерена H_2O_2 приготовляют γ-оноцеранон (XXXV), который не восстанавливается в обычных условиях по Кижнеру, что говорит о стерич. затрудненности CO-группы. Аналогично XXXII дает диацетокси-γ-оноцеранон (XXXVI), который бромируется в соответствующий монобромкетон (XXXVII). Последний при обработке коллидином переходит в XXXIII, дающий при каталитич. гидрировании XXXII, и, следовательно, симметричная структура молекул сохраняется и в γ-ряду. Восстановлением XV Na и $н$-C_3H_7OH получают I, что указывает на экваториальное положение обеих OH-групп в I. На основании сравнения мол. вращений I приписана 3β-ориентация OH-групп и *транс*-сочленение колец. В γ-ряду CH_3-группы при $C_{(8)}$ и $C_{(14)}$ находятся в *анти*-положении. Сравнение мол. вращений этих в-в и амиринов показывает, что CH_3-группа при $C_{(8)}$ β-ориентирована, а 14-CH_3-группа занимает α-положение. I является первым скваленоидом, обнаруженным в растениях, что заслуживает внимания с точки зрения теории биогенеза терпеноидов. Экстракцией 1 *кг* измельченных корней *Ononis spinosa* спиртом, омылением водн. р-ром KOH (кипячение 1 час) и ацетилированием (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 100°, 30 мин.) получают 2,21 *г* II, т. пл. 222—224° (из хлф.-ацетона), $[\alpha]_D$ +29° (*c* 3,84); +28° (*c* 1,74). Гидролиз II приводит к I, т. пл. 202—203° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +18° (*c* 0,287), +1° (*c* 0,92; пиридин). Окислением 1,42 *г* I CrO_3 в 95%-ной CH_3COOH (20°, 12 час.) синтезируют XV, выход 1,12 *г*, т. пл. 183—185° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ —2° (*c* 2,31). Восстановление XV по Кижнеру приводит к XVII, т. пл. 195—197° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +29° (*c* 2,27). Гидрированием 2 *г* II над Pt в этилацетате получают смесь, из которой выделяют 0,19 *г* III, т. пл. 216—218° (из бзл.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +55° (*c* 1,38). Остаток хроматографируют на Al_2O_3; C_6H_6 вымывают 127 *мг* III, а смесями C_6H_6-петр.эфир извлекают 0,25 *г* V, т. пл. 150—151° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +62° (*c* 1,53). Остаток гидролизуют (р-р KOH в смеси диоксан-CH_3OH) и обрабатывают C_6H_5COCl. Выделяют 0,46 *г* дибензоата VII (XXXVIII), т. пл. 200—201° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +54° (*c* 3,44; хлф.). Гидролизом из III приготовляют VI, т. пл. 259—263° (из водн. CH_3OH), из V получают VIII, т. пл. 200—201° (из сп.), $[\alpha]_D$ +8° (*c* 2,63), а из XXXVIII — VII, т. пл. 176—177° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ +23° (*c* 1,98). При ацетилировании VII переходит в IV, т. пл 171—172° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$+56° (*c* 3,22). Окислением CrO_3 из VI приготовляют IX, т. пл. 212—213° (из хлф.-сп.), $[\alpha]_D$ +67° (*c* 1,57; хлф.). Аналогично VII дает X, т. пл. 160—162° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +23° (*c* 1,2), а VIII переходит в XI, т. пл. 168—169° (из водн. сп.), $[\alpha]_D$ —6° (*c* 1,64). Восстановлением по Кижнеру получают: из IX — XII, т. пл 232—235° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +51° (*c* 1,61); из X—XIII, т. пл. 135—136° (из сп.), $[\alpha]_D$ +33° (*c* 2,95), +32° (*c* 1,15), и из XI — XIV, т. пл. 123—124° (из сп.), $[\alpha]_D$ +12° (*c* 1,75). 3 *г* II озонируют при —70° в CH_2Cl_2. Получают 2,11 *г* XVI, т. пл. 120—125° и 162—164° (из водн. сп.), $[\alpha]_D$ —33° (*c* 3,56). Гидролиз XVI приводит к XX, т. пл 216—218° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]_D$ —68° (*c* 2,4). Окислением XX синтезируют XXIV, т. пл. 196—198° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —104° (*c* 2,45; хлф.). Обработка XX PCl_5 в C_6H_6 с последующим хроматографированием на Al_2O_3 приводит к XXI, т пл. 156—160° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ —113° (*c* 2,28), —112° (*c* 1,25). При дегидрировании с Se (310—320°, 23 часа) XVII дает XXIII; пикрат, т. пл. 137—139°; тринитробензоат т. пл. 158—159°. Восстановлением 5 *г* XXIV по Кижнеру синтезируют XXV, выход 2,3 *г*, т. пл. 117—119° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +62° (*c* 2,47). Дегидрирование XXV с Se приводит к XXVI, т. пл. 79,5—80,5° (сублимация). 1,1 *г* II омыляют 0,9 моля KOH и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью эфир-CH_3OH (9 : 1) вымывают смесь в-в, которую повторно хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6-петр. эфир (9 : 1) вымывают 0,56 *г* моноацетата I (XXXIX), т. пл. 156—158° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]_D$ +25° (*c* 1,37), +26° (*c* 0,7); бензоат XXXIX (XLI), т. пл. 133—135° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +30° (*c* 1,39). Окисление XXXIX CrO_3 приводит к ацетату (XL) α-оноцерадиенолона (XLa), т. пл. 187—189° (из хлф.-$CHCl_3$), $[\alpha]_D$ +18° (*c* 1,98). Восстановлением по Кижнеру из XL получают α-оноцерадиенол (XLII), т. пл. 182—184° (из водн. сп.), $[\alpha]_D$ +21° (*c* 1,7); ацетат, т. пл. 141—143° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +3° (*c* 1,52; хлф.). XLI омыляют 1 молем KOH, в водн. диоксане (кипячение 16 час.) продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 и смесью эфир-C_6H_6 (2 : 5) вымывают монобензоат I, т пл. 222—224° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +25° (*c* 1,54). Последний при окислении CrO_3 дает бензоат XLa, т. пл. 152—154° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +23° (*c* 1,56), который при восстановлении по Кижнеру переходит в XLII. Омылением XL получают XLa, т. пл. 175—177° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +6° (*c* 1,9). Бромированием X в CH_3COOH, содержащей следы HBr, синтезируют XVIII, т. пл. 194—196° (разл., из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ —20° (*c* 2,9). При обработке XVIII коллидином (180°, 2 часа) с последующим хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают смесью C_6H_6-петр. эф.) (1 : 9 — 1 : 1) получают XIX, т. пл 221—223° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +34° (*c* 1,88). Под влиянием конц. H_2SO_4 (2 *мл*) в CH_3COOH

(200 *мл*) при 40° (3 часа) **II** (1 *г*) изомеризуется в **XXVIII**, выход 435 *мг*, т. пл. 261—264° (из бзл.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +114° (*c* 1,89), +113° (*c* 1,24). Гидролизом **XXVIII** получают **XXVII**, т. пл. 233—236° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ +111° (*c* 1,95; хлф.). Окисление **XXVII** с помощью CrO_3 приводит к **XXX**, т. пл. 162—164° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +166° (*c* 1,19), +187° (*c* 0,94). 0,3 *г* **XXVIII** обрабатывают (20°, 120 час.) 0,375 *г* OsO_4 в эфире, а затем кипятят (1 час) с $LiAlH_4$. Выделяют 0,1 *г* **XXIX**, т. пл. 268—271° (из CH_3OH-бзл.), $[\alpha]_D$ +20° (*c* 3,18); диацетат, т. пл. 268—271° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +37° (*c* 1,67); тетраацетат, т. пл. 234—237° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +21° (*c* 0,57). 3 *г* **XV** в 30 *мл* C_6H_6 обрабатывают (20°, 72 часа) 300 *мл* смеси конц. H_2SO_4 и CH_3COOH (15 : 85). Выделяют 0,525 *г* **XXXI**, т. пл. 291—293° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]_D$ +104° (*c* 2,07). При проведении этой р-ции в течение 15 час. и последующем хроматографировании на Al_2O_3 получают **XXX** и **XXXI** в соотношении 2 : 1. Восстановление **XXXI** по Кижнеру приводит к γ-оноцерену, т. пл. 254—256° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +83° (*c* 1,58). Аналогично изомеризацией **II** в жестких условиях с последующим хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают смесью C_6H_6-петр. эф.) приготовляют **XXXII**, т. пл. 333—336° (сублимация и из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +79° (*c* 1,55), +80° (*c* 1,45). При окислении **XXXII** CrO_3 получают **XXXIII**, т. пл. 356—360° (из C_6H_6-сп.), $[\alpha]_D$ +86° (*c* 2,27). Восстановлением **XXXIII** $LiAlH_4$ и последующей дегидратацией с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ синтезируют **XXXIV**, т. пл. 350—353° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$+221° (*c* 3,45). Обработка γ-оноцерена 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH приводит к **XXXV**, т. пл. 295—298° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +25° (*c* 1,27). Аналогично **XXXII** дает **XXXVI**, т. пл.>370° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +32° (*c* 1,46). Бромированием **XXXVI** получают **XXXVII**, т. пл. ~320° (разл., из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +15° (*c* 1,6; хлф.). Последний при дегидробромировании с коллидином переходит в **XXXIII**. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ-спектров для монобензоата **I**, **II**, **XVI**, **XIX**, **XXI**, **XXV**, **XXX**, **XXXIII**, **XXXIV**, **XXXVI**, **XLI** и ИК-спектров для **II**, **XV** и **XVII**. Г. Сегаль

15465. Исследования по вопросу введения ангулярной метильной группы при помощи реакции Реформатского. Действие этилового эфира α-бром-α-метилянтарной кислоты на 6-метокси-2-пропионилнафталин и свойства полученных при этом эфиров параконовой кислоты. Гастамбид, Гастамбид-Одье (Recherches relatives à la mise en place des méthyles angulaires par la réaction de Reformatsky: action de l'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle sur le méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène et propriétés des esters paraconiques obtenus. Gastambide Bernard, Gastambide-Odier Mireille), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1203—1209 (франц.)

Показано, что в условиях р-ции Реформатского из эфиров α-галоид-α-метилянтарной к-ты и циклич. кетонов образуются соединения, содержащие ангулярную метильную группу и элементы, необходимые для построения стероидного цикла. При действии Zn или Mg на смесь 6-метокси-2-пропионилнафталина (**I**) и диэтилового эфира α-бром-α-метилянтарной к-ты (**II**) получен этиловый эфир β-метил-γ-этил-γ-(6-метокси-2-нафтил)-параконовой к-ты в виде двух изомеров $CH_2C(CH_3)$-($COOC_2H_5$) C(R) (C_2H_5)OCO (R—6-метилнафтил-2) жидкого (**III**) и кристаллич. (**IIIa**), ИК-спектры которых почти идентичны. Авторы предполагают в молекуле **IIIa** *цис*-расположение групп $COOC_2H_5$ и C_2H_5. При проведении р-ции с Mg получен также гликоль RCH(OH)-CH(CH_3)C(C_2H_5)(OH)R (**IV**) (R—6-метоксинафтил-2), строение которого подтверждено ИК-спектром. При обработке HBr-к-той **III** и **IIIa** образуют этиловый эфир β-метил-γ-этил-γ-(6-окси-2-нафтил)-параконовой к-ты (**V**), расщепляющийся щелочами в 2-пропионилнафтол-6 (**VI**). Обработка **III** и **IIIa** хинолином дает **VI** и к-ту неустановленного строения. Смесь 0,05 моля **I**, 0,05 моля **II** и 20 *мл* ксилола нагревают до 110°, добавляют немного Cu-производного ацетоуксусного эфира (**VII**) и 275 *г* активированных цинковых опилок и нагревают 5 час. при 110°. Реакционную смесь обрабатывают двумя способами. По первому способу ее смешивают с 200 *мл* C_6H_6, кипятят несколько минут и высаживают Zn-комплекс 600 *мл* петр. эфира, охлаждают до 3°, фильтруют, промывают смесь 50 *мл* C_6H_6 и 150 *мл* петр. эфира и после обычной обработки осадка к-той и отделения кетонной фракции реактивом Жирара получают 0,62 *г* **I** и 3,56 *г* смеси **III** и **IIIa**, т. пл. 133—133,3° (из изопропилового эфира). Из фильтрата выделяют следы **I**, **III** и этиловый эфир α-метилянтарной к-ты (**VIII**). По второму способу реакционную смесь обрабатывают смесью 450 *мл* воды, 50 *мл* 95%-ной H_2SO_4 и 500 *мл* диоксана, затем водой и смесью C_6H_6-эфир. Экстракт промывают содой и водой и после разгонки получают **VIII**, выход 1,74 *г* и **I**, выход 4,26 *г*, т. кип. 140—185°/0,01 *мм*. Остаток от перегонки кристаллизуют из изопропилового эфира при —5°, получают **IIIa**, выход 17%. Маточный р-р (по данным омыления) содержит 5,51 г **III**. Смесь 0,02 моля **I**, 0,02 моля **II** и 20 *мл* ксилола нагревают, вносят в нее 21 *г* Mg со следами J, выдерживают при 110° 17 час. и после обработки по первому способу выделяют **IV**, выход 0,67 *г*, т. пл. 248—249° (из метоксиэтанола). Смесь 1/1500 моля **IIIa**, 10 *мл* спирта, 1 *мл* воды и 1/150 моля Na_2CO_3 нагревают 24 часа при 60°, выдерживают 24 часа при ~20°, обрабатывают 200 *мл* воды и 100 *мл* C_6H_6. Из бензольного р-ра выделяют **I**; из водн. р-ра метилянтарную к-ту. К 0,4 *г* **III** прибавляют при 0° 35 *мл* HBr (*d* 1,8), выдерживают 47 час. при 0°, выливают на лед и извлекают эфиром. После удаления эфира и прибавления C_6H_6 образуется сольват **V** с C_6H_6 (кристаллизуется медленно), выход 77%. При перекристаллизации сольвата **V** из изопропилового эфира образуется **V**, т. пл. 158,3—159°. Омыление **V** дает **VI**, т. пл. 163—164°, образующийся и при деметилировании **I**. Метилирование **V** при помощи CH_2N_2 дает **IIIa**. При аналогичной обработке **III** с HBr получено масло, омыляющееся щелочью в **VI**. Смесь 1,10 *г* **III** и **IIIa** и 8 *мл* хинолина, выдерживают 121 час при 196°, добавляют C_6H_6 и эфир, промывают этот р-р разб. HCl, водой, экстрагируют 5%-ным водн. р-ром поташа и разб. KOH. Полученные р-ры экстрагируют смесью C_6H_6-эфир, подкисляют HCl и после обычной обработки получают из р-ра поташа 0,224 *г* масла и из р-ра KOH — **VI**, выход 24 *мг*. Приведены данные ИК-спектров **III**, **IIIa** и **IV**.

М. Бурмистрова

15466. Стереоспецифичный синтез *транс*-1β-окси-8-метил-4,5-(4′-метоксибенз)-гидриндана, *транс*-1β-окси-8-метил-4,5-(3′-метил-4′-метоксибенз)-гидриндана и метилового эфира *d,l*-эквиленина. Банерджи, Чаттерджи, Пиллай, Бхат (Stereospecific syntheses of *trans*-1β-hydroxy-8-methyl-4,5-(4′-methoxybenzo)-hydrindane, *trans*-1β-hydroxy-8-methyl-4,5-(3′-methyl-4′-methoxybenzo)-hydrindane and *d, l*-equilenin methyl ether. Banerjee D. K., Chatterjee S., Pillai C. N., Bhatt M. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3769-3775 (англ.)

Видоизмененным методом Джонсона (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2942) синтезированы *транс*-1β-окси-8-

метил-4,5-(4'-метоксибенз)-гидриндан (I), *транс*-1β-окси-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-гидриндан (II) и метиловый эфир *d,l*-эквиленина (III). Смесь 30 *г* 7-метокситетралона-1, 50 *мл* 50%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 34 *г* KOH нагревают в 250 *мл* $(CH_2OH)_2$ 2 часа при 130° и 2 часа при 200°, разбавляют водой, обрабатывают при т-ре 70—80° 17 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, добавляют 10 *г* KOH и отгоняют с паром 6-метокситетралин, выход 85%, т. кип. 92—94°/1,5 *мм*, при окислении которого (Thomas D. G., Nathan A. H., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 331) получают 6-метокситетралон-1 (IV). При конденсации 20 *г* IV с 28 *мл* $HCOOC_2H_5$ в 150 *мл* абс. C_6H_6 в присутствии C_2H_5ONa (из 4,9 *г* Na и 12,4 *мл* сп.) получают 2-оксиметилен-6-метокситетралон-1 (V), выход 93%, т. кип. 130—140°/0,3 *мм*, т. пл. 68—69° (из петр. эф.). V (21,6 *г*) обработкой 12,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 250 *мл* лед. CH_3COOH переводят в 6-метокси-3,4-дигидронафт-[2,1*d*]-изоксазол (VI), выход 93%, т. кип. 130—140°/0,1 *мм*, т. пл. 57—58°. 1,76 *г* VI обрабатывают р-ром C_2H_5ONa (из 1,5 *г* Na и 10 *мл* сп.) и получают 2-циан-6-метокситетралон-I (VII), выход 90%, т. пл. 98—99° (из эф.-петр. эф.). При обработке 21,19 *г* VI р-ром *трет*-C_4H_9OK (из 15,8 *г* K и 400 *мл* *трет*-C_4H_9OH) и 80 *мл* CH_3J получают 2-метил-2-циан-6-метокситетралон-1 (VIII), выход 93%, т. пл. 70° (из петр. эф.). Аналогично получают VIII из VII. К 11,1 *г* VIII прибавляют при 23—25° в токе N_2 смесь 42 *мл* $(CH_2COOCH_3)_2$ и р-ра *трет*-C_4H_9OK (из 13,2 *г* K и 360 *мл* *трет*-C_4H_9OH), перемешивают 40 час. при ~20°, добавляют при охлаждении 120 *мл* HCl к-ты (1 : 1) и из реакционной массы, избегая нагревания, выделяют метиловый эфир 1-кето-8-метил-4,5-(4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидринденкарбоновой-3 к-ты (IX), выход 47—49%, т. пл. 114—115° (из петр. эф.), 15,73 *г* IX в 300 *мл* спирта восстанавливают (12 час.) 2 *г* $NaBH_4$ (X), выделяют метиловый эфир 1β-окси-8-метил-4,5-(4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидринденкарбоновой-3 к-ты (XI, к-та XII), выход 98%, т. пл. 126,5—127° (из разб. сп.). 1-оксигруппе в XI приписывается β-конфигурация по аналогии с образованием 17β-оксигруппы при восстановлении 17-кетостероидов $LiAlH_4$. XI (0,8 *г*) кипячением 2 часа с 1 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 19 *мл* спирта и 9,5 *мл* воды омыляют в XII, выход 95%, т. пл. 215° (разл., из сп.). При нагревании 0,2 *г* XII и 0,5 *г* порошкообразного стекла при 220—230° (т-ра бани)/1 *мм* отгоняется 1β-окси-8-метил-4,5-(4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидринден (XIII), выход 90%, т. пл. 149—150° (из эф.-петр. эф.). 0,5 *г* XIII гидрируют (~1 час) в присутствии 0,15 *г* 10%-ного Pd/c в спирте и получают I, выход 89%, т. пл. 75° (из *н*-C_6H_{14}). *Транс*-сочленение ядер C и D подтверждается превращением I в известный *транс*-1-кето-8-метил-4,5-(4'-оксибенз)-гидриндан (XIV). 0,2 *г* I и комплекс из 0,2 *г* CrO_3 и 2 *мл* C_5H_5N оставляют на ~12 час. в 2 *мл* сухого C_5H_5N, разбавляют водой и извлекают смесью эфира и C_6H_6 *транс*-1-кето-8-метил-4,5-(4'-метоксибенз)-гидриндан (XV), выход 40%, т. кип. 140—145°/0,2 *мм*, т. пл. 112—113° (из *н*-C_6H_{14}). 0,1 *г* XV кипятят 1,5 часа с 2 *мл* 48%-ной HBr в 2 *мл* CH_3COOH в атмосфере N_2 и получают XIV, т. кип. 180—210°/0,2 *мм*, т. пл. 208—210° (из разб. сп.). 25 *г* 2-метоксинафтальдегида-1 гидрируют (100°, 100 *ат*, 6 час.) в 75 *мл* спирта в присутствии 3 *г* скелетного Ni и 1 *мл* лед. CH_3COOH; продукты р-ции фракционируют и получают 5-метил-6-метокситетралин (XVI), выход 42%, т. кип. 105—110°/4 *мм*, т. пл. 50—51°. В отсутствие CH_3COOH выход XVI падает до 25%.

CH_3 OH I R=H II R=CH_3 CH_3O — CH_3O VI

Синтез II из XVI проводят аналогично синтезу I через следующие промежуточные продукты: 5-метил-6-метокситетралон-1, выход 66%, т. пл. 110—111°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 249—250°; 2-оксиметилен-5-метил-6-метокситетралон-1, выход 95%, т. кип. 130—140/0,5 *мм*, т. пл. 67—68° (из петр. эф.-бзл.); 5-метил-6-метокси-3,4-дигидронафт-[2,1 *d*]-изоксазол, выход 95%, т. кип. 130—140°/1 *мм*, т. пл. 131° (из CH_3OH); 2,5-диметил-2-циан-6-метокситетралон-1, выход 94%, т. пл. 84° (из петр. эф.); метиловый эфир 1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидринденкарбоновой-3 к-ты (XVII) (прибавление $(CH_2COOCH_3)_2$ и *трет*-C_4H_9OK при 30—35°, выдержка 15 час. при ~20°), выход 53%, т. пл. 144—145° (из петр. эф.), метиловый эфир 1β-окси-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидринденкарбоновой-3 к-ты, выход 96% т. пл. 164—165° (из разб. CH_3OH); 1β-окси-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидринден (XVIII), выход 99%, т. пл. 130° (из разб. CH_3OH); II, выход 99%, т. пл. 129° (из сп.). *Транс*-конфигурация II подтверждается превращением II в *транс*-1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4-оксибенз)-гидриндан (XIX). Р-р 0,1 *г* II в 1,1 *мл* лед. CH_3COOH и 1,1 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют по каплям при охлаждении в токе N_2 к р-ру 0,041 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 0,5 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают 48 час. при ~20°, разбавляют водой и извлекают эфиром *транс*-1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-гидриндан (XX), выход 70%, т. пл. 98,5° (из разб. CH_3OH). При кипячении (5 час.) 0,1 *г* XX с 1 *мл* 48%-ной HBr в 2 *мл* CH_3COOH получают XIX, т. кип. 130—135°/0,05 *мм*, т. пл. 189—190°. При омылении IX нагреванием с $Ba(OH)_2$ в водно-спирт. р-ре наблюдается миграция двойной связи и образуется 1-кето-8-метил-4,5-(4'-метоксибенз)-Δ^2-гидринденкарбоновая-3 к-та (XXI), выход 99%, т. кип. 150—170°/0,2 *мм*, т. пл. 109° (из *н*-C_6H_{14}). При декарбоксилировании неочищ. XXI по методу Джонсона получают с выходом 84% смесь 1-кето-8-метил-4,5-(4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидриндена (XXII) и 1-кето-8-метил-4,5-(4'-метоксибенз)-Δ^2-гидриндена (XXIII), т. кип. 130—148°/0,2 *мм*; 0,7 *г* смеси хроматографируют на 30 *г* Al_2O_3, промытой к-той, и получают 0,12 *г* XXII (вымывание смесью C_6H_6-*н*-C_6H_{14} (3 : 1), т. пл. 129—130°, и 0,2 *г* XXIII (вымывание C_6H_6), т. пл. 62° (из *н*-C_6H_{14}). Аналогично XVII (1 *г*) переводят в 1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-Δ^2-гидриндекарбоновую-3 к-ту, выход 0,85 *г*, т. пл. 102—107°, при декарбоксилировании которой получают 0,64 *г* смеси 1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-$\Delta^{3(9)}$-гидриндена (XXIV) и 1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-Δ^2-гидриндена (XXV), т. кип. 130—140°/2 *мм*, разделенную хроматографией на 20 *г* Al_2O_3 (из р-ра в *н*-C_6H_{14}): XXIV, выход 0,27 *г*, т. пл. 121—125°; XXV, выход 0,20 *г*, т. пл. 85—87° (из разб. CH_3OH), 278 *мμ* (lg *ε* 3,4). 0,3 *г* XXIII гидрируют (2 часа) в спирте в присутствии 0,15 *г* Pd/C; из реакционной массы выделяют 0,29 *г* продукта с т. кип. 110—135°/0,2 *мм*, при деметилировании 0,17 *г* которого нагреванием с 2 *мл* 48%-ной HBr в 2 *мл* CH_3COOH получают известный *цис*-1-кето-8-метил-4,5-(4'-оксибенз)-гидриндан, выход 0,075 *г*, т. кип. 140—160°/0,2 *мм*, т. пл. 155—156° (из разб. сп.). Аналогично из XXV (0,2 *г*) через *цис*-1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксибенз)-гидриндан (XXVI), выход 0,2 *г*, т. пл. 108°, получают *цис*-1-кето-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-оксибенз)-гидриндан, выход 0,08 *г* (из 0,18 *г* XXVI), т. пл. 189—191° (из бзл.). XXII (0,02 *г*) при восстановлении 0,02 *г* X в 10 *мл* спирта (~20°, 12 час.) дает XIII, выход 0,015 *г*, т. пл. 149—150° (из эф.-*н*-C_6H_{14}). Аналогично из 0,1 *г* XXIV получают 0,09 *г* XVIII, т. пл. 131° (из разб. CH_3OH). Синтез III: при восста-

новлении 1,3 *г* метилового эфира 15-карбметокси-14,15-дегидроэквиленина р-ром 1,2 *г* **X** в 110 *мл* CH_3OH получают метиловый эфир 3-метокси-17β-окси-14,15-дегидроэквилeнанкарбоновой-15 к-ты (**XXVII**, к-та **XXVIII**), выход 99%, т. пл. 179° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 182—183° (из сп.). **XXVII** омыляют аналогично **XI** и получают **XXVIII**, выход 87%, т. пл. 260° (разл., из лед. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 208° (из сп.). 0,1 *г* **XXVIII** декарбоксилируют нагреванием 10—12 мин. с порошкообразным стеклом в атмосфере N_2 при 300—310°, продукт перегоняют (т. кип. 180—220°/0,1 *мм*), промывают 5%-ным р-ром NaOH, водой и получают 3-метокси-17β-окси-14,15-дегидроэквиленан (**XXIX**), выход 83%, т. пл. 187—190° (из бзл.-петр. эф.), 0.52 *г* **XXIX** гидрируют в спирте в присутствии 0,2 *г* Pd/C и получают 3-метокси-17β-оксиэквиленан (**XXX**), выход 0,47 *г*, т. пл. 179—180° (из сп.). **XXX** окисляют аналогично **II** и получают **III**, выход 70%, т. пл. 184—185° (из CH_3OH-ацетон). Приведены данные УФ-спектров **I**, **II**, **IX**, **XI**, **XIII**, **XVI** — **XXVII**, **XXIX**, **XXX** и ИК-спектров **IX** и **XI**. В. Коптюг

15467. Синтезы гидроароматических соединений, содержащих ангулярную метильную группу. V. Серия эквиленина. Эглинтон, Невензел, Скотт, Ньюман (Synthesis of hydroaromatic compounds containing angular methyl groups. V. Equilenin series. Eglinton Geoffrey, Nevenzel J. C., Scott A. I., Newman Melvin S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2331—2335 (англ.)

Описаны стереоспецифичные синтезы *цис*-и *транс*-изомеров 3-метокси-11-кетоэквиленана (**Iа** и **Iб**). Из диизопропилового эфира адипиновой к-ты конденсацией в присутствии Na с последующим метилированием CH_3J получают изопропиловый эфир 1-метилциклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (**II**), выход 68%, т. кип. 104—105°/10 *мм*, $n^{28}D$ 1,4378; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 97—98° (из CH_3OH). Р-р 240 *г* 6-метокси-2-бромнафталина в 1 *л* C_6H_6 добавляют при т-ре не выше —5° к р-ру 1 моля C_4H_9Li в 1 *л* эфира, полученный р-р 6-CH_3O — $C_{10}H_8Li$ (при карбонизации дает с высоким выходом 6-метоксинафтойную-2 к-ту, т. пл. 203—204°) прибавляют в токе N_2 при —10—5° к р-ру 184 *г* **II** в 300 *мл* абс. эфира, в течение 2 час. поднимают т-ру до 0° и выдерживают 15 час. при 20°; из реакционной массы (А) после отгонки в вакууме **II** и р-рителей выкристаллизовывается изопропиловый эфир 2-окси-1-метил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентанкарбоновой-1 к-ты (**III**, к-та **IV**), т. пл. 88,5—89,0°. При нагревании **III** с H_3BO_3 (320°, 2 часа) образуется 1-метил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентен-1, выход 50%, т. пл. 74°. **III** дегидратируют кипячением 10 мин. в C_6H_6 с сульфированным полистиролом (дауэкс G 50) и получают изопропиловый эфир 1-метил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентен-2-карбоновой-1 к-ты (**V**, к-та **VI**). Целесообразнее, однако, проводить дегидратацию без выделения **III**: реакционную массу **А** упаривают после промывки щелочью до объема 200 *мл*, добавляют 4 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, кипятят 90 мин, промывают щелочью, перегоняют и получают **V**, т. пл. 65—70° (из петр. эф.); неочищ. **V** гидролизуют кипячением 20 час. с 700 *мл* 2 н. р-ра KOH в *н*-C_3H_7OH, фракцию кислотных в-в растворяют в 1 н. р-ре KOH, подкисляют разб. HCl до pH 8,0—7,5, фильтруют, фильтрат подкисляют до pH 5,5 и получают **VI**, выход кристаллизованного **VI** 25—30%, т. пл. 177,8—179,2° (из CH_3OH-воды); побочно образуется 2-$C_{10}H_7OCH_3$, выход ~35%. Непосредственный гидролиз реакционной массы **А** кипячением 3 часа с 2 н. р-ром KOH в C_3H_7OH приводит к образованию 2-метил-6-кето-6-(6'-метоксинафтил-2')-гексановой-1 к-ты (**VII**), выход 40%, т. пл. 123—124° (из CH_3OH), метиловый эфир **VII**, (**VIII**), т. пл. 45,0—45,5° (из петр. эф.), полиморфная форма **VIII**, т. пл. 56,0—56,5°; изопропиловый эфир **VII** (**IX**), т. пл. 48° (из петр. эф.). Смесь 13 *г* **IX** и 15 *г* H_3BO_3 нагревают за 2 часа до 200°, выдерживают при этой т-ре 1,5 часа и получают 5-метил-2-(6'-метоксинафтоил-2')-циклопентанон-1 (**X**), выход 6 *г*, т. пл. 101—102° (из технич. гексана, а затем из CH_3OH). **X** образуется также при кипячении 15 час. 0,9 *г* **III** с р-ром *изо*-C_3H_7ONa (из 0,1 *г* Na и 20 *мл* *изо*-C_3H_7OH), выход ~ 0,2 *г*. При нагревании **X** с 5%-ным р-ром KOH (100°, 30 мин). получают **VII**, выход ~100%. **VII** гидрируют при давл. 3 *ат* в присутствии Pt/C и следов $PdCl_2$ и получают 2-метил-6-(6'-метоксинафтил-2')-гексановую-1 к-ту (**XI**), выход 70%, т. пл. 79—80°. **XI** переведена по Арндту—Айстерту в 3-метил-7-(6'-метоксинафтил-2')-гептановую-1 к-ту, выход 36%, т. пл. 81,6—82,8°. Изопропиловый эфир 1-метил-2-окси-2-(нафтил-2')-циклопентанкарбоновой-1 к-ты (из **II** и 2-$C_{10}H_7MgBr$) расщепляется при действии KOH аналогично **III** с образованием 2-метил-6-кето-6-(нафтил-2')-гексановой-1 к-ты (**XII**), выход 44%, т. пл. 124,8—125,2°; метиловый эфир **XII**, т. пл. 42,0—42,8° (испр.). При гидрировании **XII** получают 2-метил-6-(нафтил-2')-гексановую-1 к-ту, т. пл. 61—63° (испр.). 6 *г* **VI** гидрируют (45 мин.) в 125 *мл* лед. CH_3COOH в присутствии 0,1 *г* Pt (из PtO_2) и получают с хорошим выходом *цис*-1-метил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентанкарбоновую-1 к-ту (**XIII**), очищ. перекристаллизацией из CH_3OH и возгонкой в вакууме, т. пл. 168,0—168,4°; анилид, т. пл. 108—109° (из петр. эф.). Суспензию 12,2 *г* сухой Na-соли **XIII** в 10 *мл* C_6H_6 обрабатывают при охлаждении р-ром 7,6 *г* $(COCl)_2$ в 40 *мл* C_6H_6 и оставляют на 3 часа; остаток после отгонки летучих в-в в вакууме растворяют в C_6H_6 и прибавляют к р-ру CH_2N_2 в C_6H_6; полученный диазокетон превращают по видоизмененному методу Арндта—Айстерта (60°, 30 мин.; Newman M. S., Beal P. F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5163) в *трет*-бутиловый эфир *цис*-1-метил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентануксусной-1 к-ты (к-та **XIV**), при гидролизе которого кипячением 3 часа с 2 н. KOH получают **XIV**, выход 39%, т. пл. 158—159° (из CH_3OH); побочно образуется *цис*-7-метокси-10-метил-2,3-дигидро-1H-циклопентанбенз-[e]-инданон-10 (**XV**). Р-р 2,84 *г* **XIII** в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют при охлаждении к р-ру 1,2 *г* $SOCl_2$ и трех капель C_5H_5N в C_6H_6, выдерживают 30 мин. при 20—25°, 30 мин. при 50—60° и 1,5 часа при ~20°; остаток после удаления р-рителя перегоняют в вакууме и получают **XV**, выход **XV** 68%, т. пл. 88,5—91,0° (из технич. гексана); пикрат, т. пл. 129,7—130,0° (из CH_3OH); **XV** не дает семикарбазона, 2,4-динитрофенилгидразона и оксима. Р-р 4,8 *г* **XIV** в 30 *мл* C_6H_6 обрабатывают 3,7 *г* PCl_5, р-цию заканчивают нагреванием при 100°, добавляют при 0° р-р 9,1 *г* $SnCl_4$ в 25 *мл* C_6H_6 и после появления второго слоя реакционную массу разлагают добавлением льда, HCl (к-ты) и эфира; из продуктов р-ции выделяют 0,7 *г* **XIV** и 3,6 *г* нейтр. масла; масло переводят в пикрат, т. пл. 144,6—145,4° (испр., из ацетона), при хроматографич. разложении которого получают **Iа**, т. пл. 69—71° (испр.); семикарбазон, т. пл. 208—216° (разл., из C_5H_5N-сп.). Хлорангидрид **VI** (из **VI** и $(COCl)_2$) прибавляют при 0—5° к р-ру CH_2N_2 в эфире, выдерживают 1 час при 0° и 16 час. при 20°, фильтруют и разбавлением фильтрата петр. эфиром выделяют 1-метил-1-диазоацетил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентен-1 (**XVI**), выход 86%, т. пл. 106—108° (разл.). К 5%-ному р-ру

XVI в *трет*-C_4H_9OH при т-ре 65—70° прибавляют порциями по 0,5 *мл* р-р C_6H_5COOAg в $(C_2H_5)_3N$, через 1,5—2 часа отгоняют р-ритель, остаток хроматографируют на Al_2O_3 из C_6H_6 (за перемещением продукта следят по флуоресценции в УФ-свете) и получают *трет*-бутиловый эфир 1-метил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентен-2-уксусной-1 к-ты (**XVII**, к-та **XVIII**), т. пл. 73,0—73,5° (из петр. эф.), и эфир неизвестного строения (**XIX**); выход **XVII**+**XIX** 72—75%; **XVII** : **XIX**-2 : 1. **XVII** гидролизуют нагреванием 17 час. с р-ром KOH в CH_3OH и получают **XVIII**, выход до 50%, т. пл. 139—140° (испр.,из технич. гексана). **XVIII** циклизуют, аналогично **XIV**, получают (после хроматографирования на угле) 3-метокси-11-кето-14,15-дегидроэквиленан(**XX**), выход 35%, т. пл. 127,5—128,0° (из техн. гептана); комплекс **XX** с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 170—171°(испр., из сп.). **XX** (320 *мг*) гидрируют в 30 *мл* спирта в присутствии 300 *мг* 30%-ного Pd/C и получают **Iб**, выход 300 *мг*, т. пл. 96,5—97,0°(из петр. эф.). При нагревании 3 часа р-ра 80 *мг* **Iб** в 6 *мл* CH_3COOH и 6 *мл* 42%-ной HBr получают *транс*-3-окси-11-кетоэквиленан, выход 65%, т. пл. 228—230° (из сп.). Смесь 112 *мг* **XX**, 9 *мл* $(CH_2OH)_2$, 0,9 *мл* 85%-ного NH_2NH_2 и 0,8 *г* KOH нагревают в токе N_2 2 часа при 100—105° и 3 часа при 195°, продукт р-ции метилируют действием $(CH_3)_2SO_4$ и 10%-ного р-ра KOH и получают 3-метокси-14,15-дегидроэквиленан, выход 40 *мг*, т. пл. 123—124° (испр., из CH_3OH), комплекс с 1,3,5-$(NO_2)_3C_6H_3$, т. пл. 138—139° (испр.). Аналогично из **Iа** (95 *мг*) получают *цис*-3-метоксиэквиленан, выход 15 *мг*, т. пл. 69—71° (из бзл.-CH_3—OH); комплекс с 1,3,5-$(NO_2)_3C_6H_3$, т. пл. 132,5—135,5°, а из **Iб** — *транс*-3-метоксиэквиленан; комплекс с 1,3,5-$(NO_2)_3C_6H_3$, т. пл. 133—134°. **XVIII** (175 *мг*) гидрируют в 20 *мл* CH_3COOH в присутствии 20 *мг* PtO_2 (25°, 1 час) и получают *транс*-1-метил-2-(6'-метоксинафтил-2')-циклопентануксусную-1 к-ту (**XXI**), т. пл. 150,5—151,0° (из технич. гептана). В условиях циклизации **XIV** провести циклизацию **XXI** не удалось. Приведены кривые УФ-спектров **Iа**, **Iб**, **VI**, **XIVб**, **XVIII** и **XX**. Приведены данные УФ-спектров для **Iа**, **III**, **VII**, **VIII**, **X**, **XVII**, **XIX**—**XXI**, ИК-спектров для **Iа**, **VI**, **XIV**, **XVII**—**XX**; **VI**, **XIII** и метиловый эфир **IV** не обладают андрогенной, экстрогенной и гестогенной активностью. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 19920. В. Коптюг

15468. О дегидрировании холестерина с помощью хлоранила. Данненберг, Шейрлен, Данненберг-фон-Дреслер (Notiz zur Dehydrierung von Cholesterin mit Chloranil. Dannenberg Heinz, Scheurlen Hans, Dannenberg-von Dresler Dorothee), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, **303**, № 3—6, 282—285 (нем.; рез. англ.)

При нагревании (24 часа) холестерина (**I**) с тетрахлорбензохиноном (**II**) в соотношении 1 : 6 в ксилоле наряду с холестерилхлоридом и дихолестериловым эфиром образуются также ароматизованные продукты: $C_{27}H_{32}$ (**III**), т. пл. 133—134°, и изомерное ему в-во (**IV**), тринитробензолат которого имеет т. пл. 117—118°. **IV** получен и из продуктов дегидрирования Δ^2-холестена. Судя по УФ-спектрам **III** и **IV** являются CH_3-замещ. 1,2-циклопентенфенантрена. При указанной ароматизации **II** превращается в тетрахлоргидрохинон (**V**). Кроме того выделяют ксилиловый эфир **V**, т. пл. 112—113°; два фенола состава $C_{14}H_{11}O_2Cl_3$ с т. пл. 121—122° и 131—133°; углеводород $C_{16}H_{18}$ с т. кип. 143—145°/4 *мм* и углеводород $C_{24}H_{26}$ с т. пл. 117—118°. По-видимомупри нагревании **I** с **II** в ксилоле образуются ксилильные радикалы. Продукты р-ции разделяют хроматографией на Al_2O_3. При аналогичном дегидрировании дегидронорхолена образуется смесь частично дегидрированных углеводородов, которые не удалось разделить хроматографированием и методом распределения в противотоке. Г. Сегаль

15469. Модифицированные стероидные гормоны. Часть II. 1. Моногалоидирование 5α, 6β-дибромохолестанона-3. Некоторые 2α-галоидированные андрогены. Эллис, Петров (Modified steroid hormones Part II. (i) Monohalogenation of 5α: 6β-dibromocholestan-3-one. (ii) Some 2α-halogenated androgens. Ellis Bernard, Petrow Vladimir), J. Chem. Soc.,1956, May, 1179—1183 (англ.)

Разработан способ получения 2-галоид-Δ^4-3-кетостероидов из 5α,6β-дибром-3-кетонов. Бромированием 17α-метил-Δ^5-андростендиола-3β, 17β (**I**) и 17-ацетата Δ^5-андростендиола-3β, 17β (**II**) с последующим окислением получены соответствующие 5α, 6β-дибромиды (**III**) и (**IV**). Монохлорированием **III**, **IV** и 5α, 6β-дибромхолестанона-3 (**V**) получены соответствующие 2β-хлорпроизводные (**VI**—**VIII**). Последние легко эпимеризуются в 2α-хлораналоги (**IX**—**XI**). Монобромированием **III** получено 2-бромпроизводное **III** (**XII**). Показано, вопреки взглядам Кори (РЖХим, 1955, 46006), что полученные ранее изомерные трибромхолестан-3-оны (Inhoffen, Ber., 1936, **69**, 1134, 1702, 2141; Butenandt, Schramm, там же, 2289) являются 2α,5β,6β-трибромхолестаноном-3 (**XIII**) и 2β-эпимером (**XIV**). Частичным дегидробромированием **VIII**, **XI**, **XIII** и **XIV** с помощью C_5H_5N получены соответствующие 2β-хлор, 6β-бром-Δ^4-холестенон-3 (**XV**), 2α-эпимер **XV** (**XVI**), 2α,6β-дибром Δ^4-холестенон-3 (**XVII**) и 2β-эпимер **XVII** (**XVIII**). **XV** и **XVIII**, имеющие полюсный галоид в положении 2, изомеризуются в кислой среде в **XVI** и **XVII**. В УФ-спектре при переходе от последних к первым наблюдается батохромный сдвиг $\lambda_{макс}$. Дегидробромированием **VIII**, **XI**—**XIV** NaJ в ацетоне получены, соответственно, 2β-хлор-Δ^5-холестенон-3 (**XIX**), его 2α-эпимер (**XX**), 2-бром-17α-метил-Δ^5-андростенол-17β-он-3 (**XXI**), 2α-бром-Δ^5-холестенон-3 (**XXII**), его 2β-эпимер (**XXIII**). Аналогично, но с последующей кислой изомеризацией, из **VI** и **VII** получены 2α-хлор-17α-метил-Δ^4-андростенол-17β-он-3 (**XXIV**) и 2α-хлор тестостерон (**XXV**). В кислой среде из Δ^5-3-онов **XX**, **XXI** и **XXIII** получены соответствующие 2α-галоид-Δ^4-3-оны (**XXVI**—**XXVIII**). β-Конфигурация 6-Br в **XVII** и **XVIII** доказана частичным дегидробромированием **V** в 6-бром-Δ^4-холестенон-3 (**XXIX**), неизомеризующийся в кислой среде. Монохлорированием последнего получен **XV**. К р-ру 12 *г* **I** в 320 *мл* CH_3COOH прибавляют р-р 6,4 *г* Br_2 в 40 *мл* CH_3COOH, затем добавляют 4 *г* CrO_3 в 40 *мл* 80% водн. CH_3COOH и после обработки получают 6,1 *г* **III**, т. пл. 110—113° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ — 89,5° (*c* 1,1). Аналогично из 3,3 *г* **II** получают 2,9 *г* **IV**, т. пл. 98—100° (разл.), $[\alpha]^{21}D$ — 72°. К р-ру 2,2 *г* **V** в 200 *мг* CH_3COOH добавляют 287 *мг* Cl_2, через 30 мин. смесь вливают в 200 *мл* воды, получают 1,6 *г* **VIII**, т. пл. 114—116° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +2° (*c* 1,1). Аналогично из 6,5 *г* **III** получают 4,9 *г* **VI**, т. пл. 130° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —34° (*c* 1,04); из 9,1 *г* **IV** получено 7,3 *г* **VII**, т. пл. 118—130° (разл.; из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —24° (*c* 1,02). Если при получении **VI** и **VIII** обработку опыта вести на другой день, то получаются соответственно **IX**, т. пл. 135—136° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D$ —72,5° и **XI**, т. пл. 150—151° (разл.), $[\alpha]^{21}D$—41° (*c* 1,29). Аналогичным действием Br_2 на 11,4 *г* **III** получают 7,5 *г* **XII**, т. пл. 126—128° (разл.; из CH_2Cl_2-C_6H_{14}). Р-р 5 *г* **VIII** в 20 *мл* C_5H_5N нагревают 3 мин. при 100°, прибавляют воду, получают 3,4 *г* **XV**, т. пл. 110—112°, $[\alpha]^{21}D$ —39° (*c* 0,96). Аналогично, из 1 *г* **XI** получают 0,6 *г* **XVI**, т. пл. 144—145° (разл.), $[\alpha]^{22}D$+39° (*c* 1,09); из 1,5 *г* **XIII** получен 1 *г* **XVII**, т. пл. 162—163°; из 1 *г* **XIV** получено 0,6 *г* **XVIII**, т. пл. 124° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —41° (*c* 0,54). Из 5 *г* **V** получено 3,3 *г* **XXIX**, т. пл. 130—132° (из водн. сп.). **VIII**, **XI**, **XV**—

XVIII кристаллизуются из CH_3COCH_3-CH_3OH. Р-р 0,5 *г* **XV** в 25 *мл* эфира и 15 *мл* CH_3COOH обрабатывают 0,5 *мл* конц. HCl и оставляют на 18 час. при 0°.

III, VI, IX R = CH(OH)CH$_3$; **IV, VII, X** R = CH(OCOCH$_3$)H

V, VIII, XI R = CH(C_8H_{17})H; **III — V** R′ = H_2;

VI — VIII R′ = (Cl, H); **IX — XI** R′ = (H, Cl)

Смесь выливают в воду, получают 0,4 *г* **XVI**. Аналогично действием HBr на 0,2 *г* **XVIII** получают 0,15 *г* **XVII**. К р-ру 4,1 *г* **XXIX** в 100 *мл* эфира при 0° прибавляют за 15 мин. р-р 0,63 *г* Cl_2 в 20 *мл* CH_3COOH, оставляют на 24 часа при 0°, получают 2,5 *г* **XVI**. Р-р 5,4 *г* **VIII** в 60 *мл* ацетона обрабатывали при 35° 7 *г* NaJ, смесь перемешивают 5 мин. и выливают в воду. Получают 2,6 *г* **XIX**, т. пл. 114—116° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D + 98°$ (*c* 0,59). Аналогично из 3 *г* **XI** получают 1,7 *г* **XX**, т. пл 141—142° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —5° (*c* 1.09); при 20° из 3,6 *г* **XIV** получено 1,7 *г* **XXIII**, т. пл. 109—110° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{22}D+115°$ (*c* 1,12); из 1,4 *г* **XIII** получено 0,75 *г* **XXII**, т. пл. 109—110° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{19}D$ +0,5° (*c* 1,02); из 7,5 *г* **XII** получено 2,7 *г* **XXI**, т. пл. 108—110°; из 5 *г* **VI** получено после кислой изомеризации при 0° 2,1 *г* **XXIV**, т. пл. 154—155°, т. размягч. 100—110° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +79° (*c* 1,08). Аналогично из 5 *г* **VII** получено 2,7 *г* **XXV**, т. пл. 199—200° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +90° (*c* 1,22). Р-р 1 *г* **XX** в 50 *мл* эфира и 30 *мл* CH_3COOH обработан 1 *мл* конц. HCl (к-ты) и оставлен на 12 час. Получено 0,9 *г* **XXVI**, т. пл. 98°, $[\alpha]_D^{21}$ +86°. Аналогично из 0,5 *г* **XXIII** получено 0,35 *г* **XXVIII**, т. пл. 132—134°, $[\alpha]^{19}D$ +94° (*c* 0,8); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 227—228°; из 2,7 *г* **XXI** получено 2,2 *г* **XXVII**, т. пл. 155° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ +90,5° (*c* 0.86). Приведены данные УФ-спектров **XV, XVI, XVIII, XXIV, XXV, XXVII** и **XXVIII**. Часть I см. РЖХим, 1957, 8189.

И. Гурвич

15470. Передача влияния по цепи в алициклических системах. Часть 1. Скорость перегруппировки некоторых стероидных дибромидов. Бартон, Хед (Long-range effects in alicyclic systems. Part I. The rates of rearrangement of some steroidal dibromides. Barton D. H. R., Head A. J.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 932—937 (англ.)

С целью установления наличия передачи влияния по цепи в молекулах с жесткой конформацией исследованы скорости мутоpатации некоторых стероидных 5α, 6β-дибромидов. В соответствии с прежними данными (Grob, Winstein, Helv. chim. acta, 1952, 35, 782) найдено, что превращение 5α, 6β-дибромхолестана (I) в 5β, 6α-дибромхолестан (II) есть р-ция первого порядка с $K = 10^{10,1} \exp(-20{,}400/RT)$ сек$^{-1}$ не зависящей от конц-ии. Аналогичные измерения проделаны и в ряду стигмастерина (III). Последний был превращен в $\Delta^{5,22}$-стигмастадиен (IV), который при бромировании дал 5α, 6β, 22ξ, 23ξ-тетрабромстигмастан (V). **V** в р-ре $CHCl_3$ легко превращается в 5β, 6α, 22ξ, 23ξ-копростигмастан (VI), причем р-ция также является р-цией первого порядка с $K = 10^{10,0} \exp(-20{,}400/RT)$ сек$^{-1}$. При всех т-рах перегруппировка **V** проходит значительно медленнее чем у I. Показано, что 22,23-дибромидная группировка мутоpации не подвергается. Так бензоат стигмастерина (VII) был превращен в тетрабромид (VIII), затем дебромирован в 22,23-дибромид VII (IX), который не перегруппировывается в $CHCl_3$. Различие в скорости перегруппировки **I** и **V** авторы объясняют структурным влиянием двух атомов Br, имеющихся у **V** в боковой цепи, но не влиянием C_2H_5-группы. Последнее доказано тем, что β-ситостерин (X) был превращен в Δ^5-стигмастен (XI) и затем в 5α, 6β-дибромстигмастан (XII), легко превращающийся в $CHCl_3$ в 5β, 6α-дибромстигмастан (XIII). Эта р-ция одинакова по скорости с перегруппировкой **I**. Исследовано также влияние на скорость мутаротации более значительного изменения боковой цепи. С этой целью диосгенин (XIV) был превращен в деоксидиосгенин (XV), который при бромировании дал 5α, 6β-дибромдеокситигогенин (XVI), перегруппировывающийся в 5β, 6α-дибромдеоксикопротигогенин (XVII). Эта р-ция протекает тоже как и у **V** значительно медленнее чем у **I**. Если скорости мутаротации **I** и **XII** принять за 100, то соответствующие скорости для **V** и **XVI** будут 75 и 69. Это различие в скоростях р-ции между **I** и **V** объясняется передачей влияния по цепи через 6 насыщ. атомов С, на расстояния 9,3А. Кинетика р-ции измерялась по изменению $[\alpha]D$. **I** имел $[\alpha]D$—40,5°, **II** $[\alpha]D$ +50,4° (*c* 7,62), бензоат **I** $[\alpha]D$ —36,4° (*c* 3,96), бензоат **II** $[\alpha]D$ +83,1° (*c* 4,41) Р-р 12,2 *г* 3β-хлор-5α, 6β-бромхолестана, $[\alpha]D$ —51,5° (*c* 5,85) в 50 *мл* $CHCl_3$ кипятили 6 час., затем удалили $CHCl_3$, добавили CH_3OH и после выделения исходного получили 3 *г* остатка, $[\alpha]D$ +4°. 1,61 *г* остатка в 16 *мл* $CHCl_3$ обработали 6,45 *г* NaJ в 390 *мл* ацетона (20°, 65 мин.). Полученный продукт растворили в 50 *мл* CH_2Cl_2, озонировали при —78° и после хроматографирования выделили 540 *мг* 5β, 6α-дибром-3β-хлоркопростана, т. пл. 126—127°, $[\alpha]D$+ +49,1° (*c* 4,79), и 3β, 5α, 6β-трибромхолестан, $[\alpha]D$- —51,5° (*c* 3,91). Данные по кинетике перегруппировки этих в-в (приведена таблица) при 40° в $CHCl_3$ показали, что положение равновесия зависит от величины остатка в положении 3. **III** был превращен в 3β-хлор-$\Delta^{5,22}$-стигмастадиен, а последний восстановлением Na в кипящем *н*-амиловом спирте в **IV**, т. пл. 115—116°, $[\alpha]D$— —69° (*c* 2,86). При обработке **IV** 2,2 моля брома получен **V**, т. пл. 196—198°,$[\alpha]D$— 31,6° (*c* 3,60). При кипячении (4 часа) р-ра **V** в $CHCl_3$ получен **VI**, т. пл. 202—203° (разл.), $[\alpha]D$ +35,0° (*c* 4,70). **VII** был бромирован 2,2 моля Br_2 и дал **VIII**, т. пл. 148—150°, $[\alpha]D$ 31,2° (*c* 2 21). Смесь 1,2 *г* **VIII**, 10 *мл* C_6H_6, 800 *мг* NaJ и 7 *мл* спирта оставили при 20° на 20 час. и получили **IX**, т. пл. 182—185° (разл.), $[\alpha]D$ —6,2° (*c* 2,73). При обработке **IX** 1,1 моля Br_2 получен **VIII**. **X** был превращен в **XI**, т. пл. 76—77°, $[\alpha]D$ —53° (*c* 42,0). При действии на **XI** Br_2 получен **XII**, т. пл. 103—104°, $[\alpha]D$ —35,3° (*c* 5,27). При кипячении (6 час.) р-ра **XII** в $CHCl_3$ получен **XIII**, т.пл. 123—125°, $[\alpha]D$ +49,1°(*c* 5,54). Р-р 1,76 *г* **XIV** в 50 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при —60° 1,08 *г* (1,2 моля) PCl_5 и получают хлорид, выход 55%, т. пл. 204—209°, $[\alpha]D$ —111° (*c* 3,80). При восстановлении последнего Na в *н*-амиловом спирте или Na в пропаноле с выходом 80% получается **XV**, т пл. 190—198°, $[\alpha]D$ —144° (*c* 5,07). При обработке **XV** Br_2 получен **XVI**, т. пл. 167—169° (разл.), $[\alpha]D$ —105° (*c* 3,37). Р-р **XVI** в $CHCl_3$ оставляют при 36° на 21 час и получают **XVII**, т. пл. 168—172°. $[\alpha]D$ —28,3° (*c* 4,29). При дегидробромировании **XVII** Zn-пылью в $CHCl_3$-CH_3COOH получается **XV**. **XVI** не дегидробромируется при обработке р-ром NaJ в ацетоне при 0°. Показано, что следы HBr не расщепляют спирокетальную боковую цепь в **XIV**.

С. Ананченко

15471. Метилстероиды. I. Несколько замечаний о 3-метилзамещенных стероидах, являющихся производными холестерина. Барнс, Палмер (Methylsteroids I. Some observations on 3-methyl-substitu-

ted steroids derived from cholesterol. Barnes C. S., Palmer A.), Austral. J. Chem., 1956, 9, № 1, 105—110 (англ.)

Восстановление *п*-толуолсульфоната Δ^5-3β-оксиметилхолестена (I) $LiAlH_4$ дает Δ^5-3β-метилхолестен (II), гидрированием которого получен 3β-метилхолестан (III). Конфигурация у C_3 установлена по величинам молекулярного вращения и на основании образования III при гидрировании Δ^2-3-метилхолестена (IV), заведомо обладающего *транс*-расположением колец А и В. При взаимодействии холестанона (V) и CH_3MgJ получены 3-метилхолестанол-3α (VI) и 3-метилхолестанол-3β (VII). VI не образует дигитонида, при дегидратации $POCl_3$ в пиридине дает IV. При аналогичной обработке VII получен хлорсодержащий продукт, при хроматографировании которого на Al_2O_3 образуется IV. При обработке дигитонином VII получен его дигитонид, а при действии селена VII дает 3β-метилхолестан (VIII). Приведены данные ИК-спектров VI и VII, подтверждающие соответственные конфигурации у C_3. Положение двойной связи в IV доказано образованием при его озонировании с последующим окислением HJO_4 2,3-секохолестан-2,3-диовой к-ты (IX). К р-ру 0,5 *г* *п*-толуолсульфоната I в 200 *мл* эфира добавляют 200 *мг* $LiAlH_4$, через 12 час. обрабатывают обычно, фильтруют через Al_2O_3 в р-ре бензина (т. кип. $< 40°$) и при вымывании тем же р-рителем получают II, выход 0,3 *г*, т. пл. 84—85° (из ацетона-CH_3OH), αD —35° (*c* 0,9); при вымывании Al_2O_3 эфиром выделяют I, выход 0,1 *г*, т. пл. 129° (из ацетона). При гидрировании 100 *мг* II в 100 *мл* этилацетата и 0,25 капли $HClO_4$ в присутствии Pt-катализатора образуется III, т. пл. 103—104°, αD +25°, +26° (*c* 1,5; 1,3). К р-ру CH_3MgJ (из 6 *мл* CH_3J и 2,5 *г* Mg в 25 *мл* эфира) добавляют р-р 10 *г* V в 75 *мл* эфира и кипятят 3 часа, выливают на лед и NH_4Cl и после обычной обработки продукт хроматографируют на Al_2O_3 в р-ре бензина. Получают VI, выход 6 *г*, т. пл. 126—127° (из CH_3OH), αD +26° (*c* 1,0), и VII, выход 4 *г*, т. пл. 151—152° (из CH_3OH) αD +30° (*c* 1,7). К р-ру 40 *мг* VII в 6 *мл* 95%-ного спирта приливают 10 *мл* 1%-ного р-ра дигитонина в 90%-ном спирте. Через 12 час. добавляют 4 *мл* воды и получают дигитонид VII, т. пл. ~215° (из водн. сп.); при обработке пиридином и эфиром образует исходный VII. К р-ру 0,5 *г* VI в 15 *мл* пиридина добавляют при 0° 1 *мл* $POCl_3$ и оставляют в холодильнике на 12 час.; после обычной обработки получают IV, т. пл. 82,5—83° (из ацетона-CH_3OH), αD +66° (*c* 1,8). При гидрировании IV в условиях, описанных выше для гидрирования II, получен III. Р-р 1 *г* IV в 50 *мл* $CHCl_3$ озонируют при 0° в течение 10 мин., $CHCl_3$ удаляют в вакууме, озонид разлагают кипячением с водой в течение 2 час., охлаждают, продукт растворяют в 20 *мл* диоксана, приливают 2 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, затем 5 *мл* р-ра 2 *г* J_2 в 20 *мл* воды и 4 *г* KJ и нагревают 10 мин. при 100°. Кислую фракцию возгоняют и получают IX, т. пл. 197—199° (из ацетон-бзн.). 2 *г* VII обрабатывают селеном (Farmer, Kon, J. Chem. Soc., 1937, 414), продукт в р-ре бензина фильтруют через Al_2O_3 и получают VIII, выход 1,5 *г*, т. пл. 99—100° (из ацетона), αD +25°. Все приведенные т-ры плавления исправлены. Величины вращения измеряли в $CHCl_3$ при 20 ± 2°. М. Бурмистрова

15472. **Стероидная структура с открытым и окисленным кольцом *B* антирахитического продукта, полученного при действии активированного глинозема на холестерин.** Рауль, Ле-Бульк, Герийо-Вине, Дюлу, Барон (Structure stéroide à noyau *B* ouvert et oxygéné du produit antirachitique obtenu par action d'une argile activée sur le cholestérol. Raoul Yves, Le Boulch Noëllie, m-lle, Guerillot-Vinet Andrée, m-me, Dulou Raymond, Baron Christian), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 24, 1882—1884 (франц.)

Исследовано строение так называемого «в-ва S_2» или «кетона 250» (I), полученного ранее при действии активированного глинозема на холестерин (РЖХим,Бх, 1956, 18037), обладающего высоким антирахитич. действием (4000 международных единиц на 1 *мг*). I обладает спектрами, характерными для α, β-непредельного кетона: дает семикарбазон, т. пл. 195°, и 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 150°. При гидрировании I в р-ре CH_3COOH с PtO_2 поглощаются 2 моля H_2, при ацетилировании I в пиридине образуется $\Delta^{5,7}$-3,7-диацетокси-*секо*-9/10-холестадиенол-10 (II), т. пл. 46°, легко дегидратируется при нагревании в кислой среде, что подтверждает третичный характер оставшейся OH-группы. При окислении на флоридине $\Delta^{5,7}$-*секо*-холестадиендиола 3,10, образующегося при обработке витамина D флоридином на холоду, получают I, что указывает на положение третичной спирт. группы у $C_{(10)}$. При озонировании I при 0° получена к-та, *п*-бромфениловый эфир которой имеет т. пл. 61°, и кетонная фракция, семикарбазон которой имеет т. пл. 185° и отвечает по данным анализа семикарбазону 2-метил-2,5-диоксициклогексанона-1. Формальдегида и кетона $C_{18}H_{32}O$, соответствующего триеновому скелету витамина D, при этом не образуется. На основании вышеизложенного авторы считают, что I является Δ^5-*секо*-9/10-холестенон-7-диолом-3,10. Приведены спектральные характеристики I, II и их производных. М. Бурмистрова

15473. **Синтез 3-ацетата $\Delta^{5,6}$-дегидроэпиандростерона-17 из стеринов сосны (β-ситостерина).** Халецкий А. М., Ли Чжэнь-су, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1204—1208

Описано получение ацетата $\Delta^{5,6}$-дегидроэпиандростерона (I) из β-ситостерина (II). Приготовленный из II ацетат 5,6-дибром-β-ситостерина (III) окисляли CrO_3 в CH_3COOH и дихлорэтане в присутствии H_2SO_4. Лучшие выходы I получены при 10—24° и при использовании 50%-ного избытка CrO_3. К р-ру 92,9 *г* CrO_3 в 372,4 *мл* лед. CH_3COOH при 14—15° прибавляют р-р 80 *г* III (т. пл. 119—128°) в 250 *мл* дихлорэтана, 92,5 *г* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и 22,4 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84). Через 8 час. избыток CrO_3 удаляют прибавлением 100 *мл* 34%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$, отделяют слой дихлорэтана и водн. слой экстрагируют 800 *мл* дихлорэтана. Объединенный дихлорэтановый р-р нейтрализуют NaOH, удаляют р-ритель в вакууме. Остаток дебромируют, добавляя 40 *г* Zn-пыли при 20—23° в течение 1 часа, перемешивают 7 час. и отделяют избыток цинка, обрабатывая смесь повторно 250 *мл* бензола и 1200 *мл* воды. Бензольный р-р нейтрализуют, упаривают в вакууме, остаток нагревают до кипения с 40 *мл* CH_3OH, охлаждают (—5°) и фильтруют от ацетата β-ситостерина. От фильтрата отгоняют CH_3OH, остаток обрабатывают р-ром $NH_2CONHNH_2$ и получают семикарбазон I (IV), выход 3,1—3,3 *г*, т. пл. 279°. Из щел. слоя, полученного при нейтр-ции бензольного р-ра, обычным путем выделяют 34 *г* аморфных холеновых к-т. Смесь 5 *г* IV, 3 *мл* формалина (36% CH_2O) и 30 *мл* 80%-ной CH_3COOH нагревают 2 часа при 60—70° (баня), добавляют 60 *мл* воды и получают I, выход 3,3 *г*, т. пл. 168—169,5° (из эф.). Приведена таблица% выхода и т-ры плавления продуктов окисления в различных опытах. М. Бурмистрова

15474. **Изучение половых гормонов. III. Синтез 17 α-метиландростандиола-5,17-она-3. IV. Об относительной активности 17 α-метиландростандиол-5, 17-она-3.** Фукуда (性ホルモンに關する硏究. 第 3 報. 17α-Methyl-3-keto-5,17-dioxy-androstan の合成. 第 4 報. 17α-Methyl-3-keto-5,17-dioxy-androstan の効力比. 福田俊治), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кай-

си, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 11, 929—933, 933—937 (япон.; рез. нем.)

III. Описано получение 17α-метиландростандиол-5,17-она-3 (I) из дегидроизоандростерона (II). При обработке 2,5 *г* II 270 *мл* р-ра надбензойной к-ты в $CHCl_3$ (1 *мл* $CHCl_3$ содержит 4 *мг* к-ты; 2 часа при 0° и 3 дня при 20°) получено 1,75 *г* 5,6α-окиси андростанол-3β-она-17 (III), т. пл. 224—225°; ацетат, т. пл. 222—223°. Гидрирование 1 *г* 3β-ацетата III в 30 *мл* CH_3COOH со 100 *мг* PtO_2 дает 1 *г* 3-ацетата андростантриола-3β, 5,17β (IV). Окислением 200 *мг* IV в 7 *мл* CH_3COOH с 50 *мг* CrO_3 в 1 *мл* 90%-ной CH_3COOH (15 час., 20°) получают 119 *мг* 3-ацетата андростандиол-3β, 5-она-17 (V), т. пл. 152,5—153,5°. Кипятят (1 час) р-р 60 *мг* V с 2 *мл* 2%-ного метанольного р-ра K_2CO_3 и получают 41 *мг* андростандиол-3β, 5-она-17 (VI), т. пл. 280—281°. При взаимодействии 300 *мг* VI с CH_3MgJ (полученным из 325 *мг* Mg, 2,2 *г* CH_3J) получено 180 *мг* 17α-метиландростантриола-3β,5,17, т. пл. 224—229°, окислением 100 *мг* которого с 25 *мг* CrO_3 в CH_3COOH получают 60 *мг* I, т. пл. 203—205°.

IV. Синтезированный I был испытан на активность по отношению к метилтестостерону (VII) (сравнительные пробы на рост гребня каплунов). При пероральном применении активность I составляет 1,24 активности VII и наиболее достоверные границы с точностью до 5% лежат в пределах от 0,83 до 2,24. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 11845. С. Ананченко

15475. **Аддукт эпипрегнанолона и бензофенона.** Бхаруча (epiPregnanolone-benzophenone adduct. Bharucha K. R.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2555—2556 (англ.)

При окислении ацетата 24,24-дифенилхоладиен-20, 23-ола-3 β (I) $KMnO_4$ с последующим гидролизом образуется аддукт (II) эпипрегнанолона (III) с бензофеноном (IV) в соотношении 3 : 1. II получен также смешением III и IV в эфире и может быть применен для выделения III из смесей. К перемешиваемой смеси 20 *г* $KMnO_4$, 10 *г* гидрата $MgSO_4$ в 150 *мл* ацетона и 10 *мл* воды прибавляют (27°) 10 *г* I. Смесь нагревают 4 часа при 35—30°. Продукт обрабатывают (27°, 24 часа) 2,5 *мл* конц. HCl (к-ты) в 100 *мл* CH_3OH и 2 *мл* воды, получают 4,9 *г* II, т. пл. 127—130° (из гексана), $[\alpha]^{26}D+83,5\pm4°$ (*с* 1,035; хлф). Приведены данные об УФ-спектре II. Кипячением (4,5 часа) II с водой получают III, т. пл. 149—151° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{25}D+109,1\pm4°$ (*с* 0,871; хлф.). 0,24 *г* III и 0,06 *г* IV растворяют в 10 *мл* эфира, выделяют 197 *мг* II. Г. Сегаль

15476. **1-метил-19-норпрогестерон и 1-метил-19-нор-17α-оксипрогестерон.** Дьерасси, Липман, Гросеман (1-methyl-19-norprogesterone and 1-methyl-19-nor-17α-hydroxy progesterone. Djerassi Carl, Lippman A. E., Crossman J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2479—2481 (англ.)

С целью изучения связи между строением и биологич. активностью (БА) аналогов прогестерона (I) синтезированы два изомера 1-метил-19-норпрогестерона (IIа и б). Описан синтез 1-метил-19-нор-17α-оксипрогестерона (III). Нагревают 7,12 *г* $\Delta^{1,4,6,16}$-прегнантетраендиона-3,20 с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* 5%-ного р-ра безводн. $ZnCl_2$ в CH_3COOH 3 часа при 100°, оставляют на 29 час. при $\sim$20° и выделяют ацетат 1-метил-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5,6,16}$-эстрапентаенола-3 (IV), выход 5,30 *г*, т. пл. 127—132° (из сп.). При гидрировании IV (2,01 *г*) в 100 *мл* этилацетата в присутствии 0,4 *г* 10%-ного Pd/C с колич. выходом получают ацетат 1-метил-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5}$-эстратриенола-3, который без очистки омыляют кипячением (1 час.) с 0,4 *г* K_2CO_3 в 10 *мл* воды и 80 *мл* спирта в 1-метил-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5}$-эстратриенол-3 (V), выход 1,72 *г*, т. пл. 250—252° (из эфира). Р-р 1,72 *г* V в 70 *мл* горячего спирта обрабатывают 7,2 *мл* 60%-ного р-ра NaOH и 10 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, выдерживают 30 мин. при $\sim$20° и разбавлением водой выделяют 1-метил-3-метокси-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5}$-эстратриен (VI), выход 1,41 *г*, т. пл. 122—124° (из эфира), $[\alpha]D$ +208° (хлф.). Р-р 3,32 *г* VI в 325 *мл* сухого монометилового эфира пропиленгликоля (VII) прибавляют к 1 *л* жидкого NH_3, постепенно добавляют 20 *г* Li, выдерживают до исчезновения синей окраски (4 часа) и добавляют 150 *г* NH_4Cl; выделенный обычным способом продукт нагревают (100°, 40 мин.) с 25 *мл* 10%-ной HCl в 50 *мл* CH_3OH и извлечением $CHCl_3$ получают 2,56 *г* масла, из которого растиранием с эфиром и перекристаллизацией из смеси CH_3OH-этилацетат выделяют 303 *мг* 1-метил-19-нор-Δ^4-прегненол-20-он-3 (VIII), т. пл. 244—247° (из хлф.-этилацетата), $[\alpha]D$+41° (хлф.). 244 *мг* VIII в 5 *мл* CH_3COOH окисляют ($\sim$20, 90 мин.) 50 *мг* CrO_3 в 1,5 *мл* CH_3COOH и 0,3 *мл* воды и получают IIа, выход 169 *мг*, т. пл. 150—152° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +88° (хлф.). Остаток после отделения VIII хроматографируют на 75 *г* Al_2O_3; при вымывании бензолом получают 600 *мг* в-ва, дающего при окислении CrO_3 110 *мг* V; при вымывании эфиром получают 1,05 *г* в-ва, дающего при окислении CrO_3 IIб, выход 56 *мг*, т. пл. 168—171°, $[\alpha]D$ +11° (хлф.). IIа обладает вдвое меньшей БА, чем I, IIб не обладает БА. 1,2 *г* 1-метил-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5,6,16}$-эстрапентаенола-3, полученного из IV, метилируют кипячением 3 часа с 1,7 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 2,5 *г* безводн. K_2CO_3 в 15 *мл* ацетона и получают 1-метил-3-метокси-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5,6,16}$-эстрапентаен (IX), т. пл. 111—112° (из CH_3OH), $[\alpha]D-108°$ (хлф.). Р-р 1,61 *г* IX в 20 *мл* $CHCl_3$ и 150 *мл* CH_3OH обрабатывают 8 *мл* 15%-ного р-ра NaOH и 11 *мл* 30%-ной H_2O_2, выдерживают 24 часа при $\sim$20° и выделяют 16α, 17α-эпокси-1-метил-3-метокси-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5,6}$-эстратетраен (X), выход 1,35 *г*, т. пл. 138—140° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$ —63° (хлф.), при гидрировании X (3,85 *г*) в 100 *мл* этилацетата в присутствии 0,5 *г* 10%-ного Pd/C получают 16α,17α-эпокси-1-метил-3-метокси-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5}$-эстратриен (XI), выход 3,58 *г*, т. пл. 114—115° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ +217° (хлф.). Обработкой (15°, 15 мин.) р-ра 3,23 *г* XI в 150 *мл* лед. CH_3COOH с помощью 6,5 *мл* 32%-ного р-ра HBr в CH_3COOH получают 16-бром-1-метил-3-метокси-17α-окси-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5}$-эстратриен (XII), выход 3,78 *г*, т. пл. 70—81°. Неочищ. XII гидрируют (24 часа) в 100 *мл* CH_3OH в присутствии 11,5 *г* 2%-ного $Pd/CaCO_3$, продукты р-ции выделяют экстракцией $CHCl_3$ и хроматографируют на 100 *г* Al_2O_3, промытой к-той: при вымывании смесью C_6H_{14}-C_6H_6 (1 : 1) получают 0,54 *г* XI; при вымывании смесью C_6H_6-эфир (8 : 2) получают 1-метил-3-метокси-17α-окси-17β-ацетил-$\Delta^{1,3,5}$-эстратриен (XIII), выход 1,3 *г*, т. пл. 181—183° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +118° (хлф.). Р-р 1,5 *г* XIII в 120 *мл* C_6H_6 кипятят 18 час. с 18 *мл* $(CH_2OH)_2$ и 100 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ и получают этиленкеталь XIII—(XIV), выход 1,10 *г*, т. пл. 166—168° (из CH_3OH-ацетон), $[\alpha]D$ +115° (хлф.), 480 *мг* XIV восстанавливают аналогично VI, продукты р-ции гидролизуют к-той и хроматографируют на Al_2O_3, промытой к-той: при вымывании смесью C_6H_6-эфир (9 : 1) получают 125 *мг* XIII; при вымывании смесью C_6H_6-эфир (1 : 1) получают III, выход 57 *г*, т. пл. 220—221° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +26° (хлф.). Приведены данные УФ-спектров для IIа, б, III, VI, VIII — X и ИК-спектров для III и XIII. В. Коптюг

15477. **Стероидные циклические кетали. XIX. Синтез 7-кетодезоксикортикостерона.** Ленхард, Бернстейн (Steroidal cyclic ketals. XIX. The synthesis of 7-keto-desoxycorticosterone. Lenhard Robert H., Bernstein Seymour), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 989—992 (англ.)

Ацетат 3,20-бисэтиленкеталя дезоксикортикостерона

(I) (см. сообщение XVIII, РЖХим, 1957, 11853) превращен в 7-кетодезоксикортикостерон (II), существующий, согласно спектральным данным, в 3-енольной форме. Биологич. испытания показали малую активность II.

II, VI; IIa, III, IV

II R = H, R′ = $COCH_2OH$
IIa R = $COCH_3$, R′ = O
III R = $COCH_3$; IV R = H

III R′ = <OH/H; IV R′ = <OH/H; VI R = CH_2CH_2OH,
R′ = $C(CH_2OH)OCH_2CH_2O$

2 *г* I кипятились с N-бромсукцинимидом и безводн. K_2CO_3 в CCl_4 и петр. эфире (4 мин.) при облучении и обрабатывались Al_2O_3 промытым этилацетатом (20°, 2,5 часа). Выделено 0,38 *г* 21-ацетата 3,20-*бис*-этиленкеталя Δ^5-прегнендиол-7α, 21-диона-3,20 (III), т. пл. 158—160° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —55° (*c* 0,770), омыленный (100 *мг*) спирт. р-ром K_2CO_3 (80°, 1,75 часа) в 88 *мг* 3,20-*бис*-этиленкеталя Δ^5-прегнендиол-7α, 21-диона-3,20 (IIIa), т. пл. 203—204° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{2}D$ —49° (*c* 0,695). Окисление 200 *мг* III с помощью CrO_3 в пиридине (17 час., 27—30°) привело к 177 *мг* ацетата 3,20-бисэтиленкеталя II (IIa), т. пл. 148—149,5° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —46° (*c* 0,585). При восстановлении 500 *мг* IIa $LiAlH_4$ в эфире (36°, 2,75 часа) и хроматографировании на SiO_2 получены 24 *мг* в-ва с т. пл. 178—181° (из ацетона-петр. эф.), 175 *мг* 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегнендиол-7β,21-диона-3,20 (IV), т. пл. 173,5—174,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ +29° (*c* 0,515), и 66 *мг* IIIa. Кипячением с H_2SO_4 в CH_3OH (40 мин., N_2) 125 *мг* IV были превращены в 63 *мг* $\Delta^{4,6}$-прегнадиенол-21-диона-3,20 (V), т. пл. 136,5—138° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{2}D$ +163° (*c* 0,405); 21-ацетат V, т. пл. 112—114° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ +150° (*c* 0,240; абс. сп.). Аналогично 40 *мг* IIIa дали 21 *мг* V. Омыление 647 *мг* IIa водно-метанольн. р-ром $KHCO_3$ (75°, 45 мин., N_2) привело к 380 *мг* 20-этиленкеталя 3-O-(β-оксиэтил)-$\Delta^{3,5}$ прегнадиендиол-3,21-диона-7,20 (VI), т. пл. 196,5—200° (из ацетона-петр. эф.), и 80 *мг* 3,20-бисэтиленкеталя II (IIб), т. пл. 171—173° (из ацетона-петр. эф.). Ацетилирование IIб регенерировало IIa. Когда 150 *мг* IIa кипятились с водно-метанольным р-ром $KHCO_3$ (1 час, N_2), то было получено 100 *мг* VI, т. пл. 202—203° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{27}D$ —281° (*c* 0,235). Аналогично, 75 *мг* IIa (1,5 часа) дали 10 *мг* VI. Ацетилирование 80 *мг* VI $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (22 часа, 20°) превратило его в 85 *мг* диацетата VI, т. пл. 172—173,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —251° (*c* 0,531). Обработка 3 н. $HClO_4$ р-ра 100 *мг* VI в 20 *мл* ацетона (20°, 2 часа) привела к 63 *мг* II, т. пл. 232—235° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{27}D$ —267° (*c* 0,487). Все $[\alpha]D$, за исключением отмеченных, определены в $CHCl_3$. Приведены спектральные данные полученных соединений.

А. Камерницкий

15478. Действие дрожжей на 16,17-эпокси-20-кетостероиды. Камерино, Верчеллоне (Azione del lievito fermentante su 16,17-epossi-20-chetosteroidi. Camerino Bruno, Vercellone Alberto), Gaz. chim. ital., 1956, 86, № 4, 260—265 (итал.)

При действии дрожжей на 16,17-эпокси-20-кетостероиды (16,17-эпоксипрогестерон (I); 16,17-эпокси-Δ^5-прегненол-3β-он-20; 16,17-эпоксипрегнандион-3,20 и 16,17-эпоксиаллопрегнанол-3β-он-20) с целью получения 17α-оксипроизводных происходят восстановление кетогруппы в положении 20, разрыв эпоксисвязи с образованием OH-группы в положении 16 и ретропинаколиновая перегруппировка с миграцией CH_3-группы из положения 13 в положение 17 и образованием двойной связи в положении 13; в результате получены производные 17β-метил-18-нор-Δ^{13}-17α-прегнена (17β-метил-18-нор-$\Delta^{4,13}$-17α-прегнадиендиол-16α, 20-он-3 (II); 17β-метил-18-нор-$\Delta^{5,13}$-17α-прегнадиентриол-3β, 16α, 20 (III); 17β-метил-18-нор-Δ^{13}-17α-прегнендиол-16α, 20-он-3 (IV) и 17β-метил-18-нор-Δ^{13}-17α-аллопрегнентриол-3β, 16α, 20 (V)). 16,17α-эпокси-Δ^4-прегненол-11α-дион-3,20 и 16,17α-эпокси-Δ^4-прегненол-20β-он-3 не изменяются под влиянием дрожжей. Строение III подтверждено каталитич. гидрированием (Pt) с поглощением 2 молей H_2, титрованием мононадфталевой к-той, ацетилированием с образованием диацетата и сравнением с образцом III, полученным восстановлением 17β-метил-18-нор-$\Delta^{5,13}$-17α-прегнадиендиол-3β, 16α-она-20 посредством $NaBH_4$ в CH_3OH (3 часа, ~20°) в присутствии NaOH. К стерильному р-ру 40 *г* сахара в 300 *мл* воды добавляют 20 *г* дрожжей, выдерживают при 27° 1 час, добавляют 0,5 *г* I в 15 *мл* спирта, оставляют на 48 час. при 27°, вводят р-р 40 *г* сахара в 300 *мл* воды + 20 *г* дрожжей, выдерживают еще 48 час. и эти операции повторяют еще несколько раз каждые 48 час. Через 10 дней от начала опыта фильтруют, извлекают этилацетатом, получают 0,3 *г* II, т. пл. 172—175° (из CH_3OH). $[\alpha]D$ —15±4° (хлф.). 0,1 *г* II обрабатывают 0,5 *мл* пиридина и 0,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ 16 час. при ~20°, выделяют диацетат II, т. пл. 132—134° (из эф.), $[\alpha]D$ —21±4° (хлф.). Аналогично II получены (в-во, т. пл. °C, $[\alpha]D$ (сп.): III, 202—204 (из CH_3OH-ацетона), —189±4°; IV, 223—225 (из сп.), —58±4°; V, 200—201 (из сп.), —, Триацетат III, т. пл. 124—126° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ —157±4° (хлф.).

Л. Яновская

15479. Изомеризации и перегруппировки в ряду цианпрегнена. Синтез 21-метилового эфира 17-оксидегидрокортикостерона. Хуан Мин-лун, Бабкок (氰基孕烯系的異構化及置換反應 Cortisone 21-甲醚的合成. 黃鳴龍, 巴谷克), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, 3, № 1, 39—49 (кит.; рез. англ.)

20-циан-Δ^{17}-прегнендиол-3α, 21-он-11 (I) в щел. условиях претерпевает *цис-транс*-изомеризацию. На основе этой р-ции синтезирован 21-метиловый эфир 17-оксидегидрокортикостерона (II). К р-ру 12 *г* I (т. пл. 260—262°) в 500 *мл* абс. CH_3OH добавляют р-р 18 *г* NaOH в 90 *мл* воды, оставляют на 48 час., добавляют 1200 *мл* воды и полученный осадок хроматографируют на 160 *г* Al_2O_3 в $CHCl_3$-C_6H_6. Вымывают $CHCl_3$ 8,65 *г* 21-метилового эфира геометрич. изомера I (IV), т. пл. 221—222° (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]D$ + +46° (*c* 1; в ацетоне);

III R = H, IV R = CH_3; I

моноацетат, т. пл. 158—159° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ + +75° (*c* 1; в ацетоне). Ацетоном вымывают 1,05 *г* геометрич. изомера I (III), т. пл. 234—235°, $[\alpha]^{24}D$ +50° (*c* 1; ацетон); диацетат ($(CH_3CO)_2O$, пиридин), т. пл. 134—135° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ (*c* 1; в ацетоне). Добавляют 0,6 *г* NaOH в 1,5 *мл* воды и 1 *мл* CH_3OH к р-ру 0,5 *г* III в 17,5 *мл* CH_3OH, оставляют на 24 часа при ~20°, разбавляют 80 *мл* воды и продукт р-ции хроматографируют в 10 *мл* $CHCl_3$ на 12 *г* Al_2O_3. Вымывают $CHCl_3$ 0,23 *г* IV, а ацетоном 0,014 *г* III. Озонируют 2 *г* ацетата IV в 100 *мл* этилацетата 1,4%-ным O_3 и разлагают озонид 50 *мл* воды, получают 0,35 *г* 3-ацетата этиохоланол-3α-диона-11,17 и 0,32 *г* лактона с т. пл. 186—

187°. Обработка 10 г I спирт. р-ром NaOH дает после хроматографии 3 г 21-этилового эфира III, т. пл. 144—145° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +47° (c 1; в ацетоне); моноацетат, т. пл. 139,5—140,5° (из сп.), $[\alpha]^{2}D$ +73,5° (c 1; в ацетоне). Обрабатывают р-р 1 г IV в 1 мл пиридина и 10 мл C_6H_6 1 г OsO_4, оставляют на 6 дней при ~20° и добавляют 40 г CH_3OH, 4 г Na_2SO_3 и 1,8 г NaOH в 60 мл воды и продукт р-ции (0,788 г) в 2 мл пиридина ацетилируют 2 мл $(CH_3CO)_2O$, получают 0,4 г 21-метилового эфира 3-ацетата прегнантриол-3α, 17α, 21-диона-11,20, т. пл. 201—202° (из CH_3OH, после хроматографирования в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывания $CHCl_3$). Р-р 6 г IV в 15 мл пиридина, 50 мл *трет*-C_4H_9OH и 2 мл воды перемешивают с 5,6 г N-бромацетамида 17 час. при ~20° в темноте. Продукт р-ции обрабатывают 1,5 г Zn-пыли при 40°, получают 21-метиловый эфир 20-циано-Δ^{17}-прегненол-21-диона-3,11 (V), выход 93%, т. пл. 209—211° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ +55° (c 1; CH_3OH). Обрабатывают 8 г V OsO_4 так же, как IV, получают 6,22 г 21-метилового эфира прегнандиола-17α, 21-триона-3,11,20 (VI), т. пл 164—166° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ +76° (c 1; CH_3OH). К р-ру 2 г VI в 40 мл лед. CH_3COOH добавляют 1 мл 1 н. р-ра HBr в CH_3COOH, а затем 5,31 ммоля Br_2 и 5,31 ммоля CH_3COONa в 10,4 мл CH_3COOH при 25° и разбавляют 400 мл воды. Продукт р-ции в $CHCl_3$ хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6-$CHCl_3$, 1 : 1 — 1 : 9, бромид, т. пл. 185—187°, $[\alpha]^{24}D$+ +114° (c 1; в CH_3OH), который при кипячении с коллидином дает II, т. пл. 250—253° (из CH_3OH). Н. Швецов

15480. Стероидные сапогенины. XXIV. Равновесие 22ξ, 25D- и 22ξ, 25L-спиростанов, катализируемое соляной кислотой. Уолл, Серота, Уитнауэр (Steroidal sapogenins. XXIV. The hydrochloric acid catalyzed equilibration of 22ξ,25D-and 22ξ-25L-spirostanes. Wall Monroe E., Serota Samuel, Witnauer Lee P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3086—3089 (англ.)

Продолжительное кипячение сарсасапогенина (I) в спирт. р-ре HCl (к-ты) приводит к образованию равновесной смеси, содержащей I, смилагенин (II), $\Delta^{2?}$-22ξ, 25D-спиростен (III) и $\Delta^{2?}$-22ξ, 25L-спиростен (IV). Возможно, что III и IV обладают Δ^3-строением. Установление подобного равновесия 25D- и 25L-спиростанов показано также в случае аналогичной обработки II, 22ξ, 25D-спиростана (V), 22ξ, 25L-спиростана (VI) и ямогенина (VII). Во всех случаях в равновесной смеси содержится преобладающие кол-ва 25D-изомера. Полученные результаты указывают на возможность изомеризации сапогенинов при выделении их путем кислотного гидролиза. 22 г I кипятились со спирт. р-ром HCl (к-ты) 120 час. Хроматографирование полученного продукта на флоризиле привело к выделению 12 фракций. Фракции 3 и 4 (7,3 г)содержали III и IV соответственно. Они гидрировались на PtO_2 в эфире с CH_3COOH и после хроматографирования были выделены V, т. пл. 139—140° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —69,0°, и VI, т. пл. 216—218° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —84°. Фракции 5—11 (14,8 г) содержали I и II, которые не удалось полностью очистить кристаллизацией. Полученный при этом II, т. пл. 182—185° (из ацетона), имел ИК-спектр, идентичный с ИК-спектром чистого II, но их рентгенограммы сильно различались. Аналогично, I, т. пл. 180—184°, имел ИК-спектр, указывающий на присутствие II. Очистка II путем ацетилирования и хроматографирования привела к ацетату II, т. пл. 150° (из CH_3OH). Путем гидрирования II в CH_3COOH на PtO_2 (20°, 3 атм., 12 час.) получен дигидросмилагенин, т. пл. 163—164° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +2°. Кипячение 1 г VII в спирт. р-ре HCl (к-ты) (96 час.) и хроматографирование на флоризиле привели к 0,15 г $\Delta^{3,5}$-дезокситигогенина (VIII), т. пл. 130—140°. Гидрированием VIII на PtO_2 в эфире с CH_3COOH получен дезокситигогенин, т. пл. 172° (из ацетона). При кипячении 10 г VIII в спирт. р-ре HCl (к-ты) (96 час.) и хроматографировании на флоризиле получено 5,57 г V и 1 г VI. При подобной же обработке 0,6 г VI в *изо*-C_3H_7OH (72 часа) образовывалась смесь V и VI. Сравнительные опыты в водн. и безводн. р-рах показали, что изомеризация VI протекает в большей степени в водн. среде. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1956, 22803; 1957, 11854.

А. Камерницкий

15481. Стероидные сапогенины. XXV. Стероидные сапогенины и другие вещества в растениях. Уолл, Фенске, Уилламан, Корелл, Шуберт, Джентри (Steroidal sapogenins XXV. Survey of plants for steroidal sapogenins and other constituents. Wall Monroe E., Fenske C. S., Willaman J. J., Correll D. S., Schubert B. G., Gentry H. S.), J. Amer. Pharmac., Assoc. scient. Ed., 1955, **44**, № 7, 438—440 (англ.)

Сообщаются новые данные систематич. обследования растений с целью выявления растительного сырья для синтеза кортизона (см. также РЖХим, 1954, 48207; 1956, 25796). Приведены результаты хим. исследования 954 образцов 606 известных и 160 неизвестных видов растений, принадлежащих к 348 родам и 96 семействам. Хим. данные примерно для 50% видов опубликованы впервые. Сапонины обнаружены в 40% растений; в родах Agave Dioscoren, Jucca сапонины найдены в 77,60 и 95% образцов. Содержание 14 стероидных сапогенинов в различных видах этих растений указано в таблице. Наибольшее кол-во сапогенинов (в основном диосгенин) содержат подземные части *Dioscorea* (6,9%) в *Dioscorea composita*; 6,2% в *Dioscorea* (из Гватемалы). Обнаружены редко встречающиеся ямогенин в трех видах *Dioscorea* и пенногенин (в одном виде *Dioscorea*). Стероидные сапогенины найдены также в четырех новых видах: *Tristana conferta* (Myrtaceae), *Chamaedorea erumpens* и *Pseudophoenix insignis* (Pa me), *Cestrum nocturnum* (Solanaceae). Обобщены данные качеств. пробы на содержание таннинов и ненасыщ стеринов и указаны новые виды растений, содержащие флавоны (8 видов) и алкалоиды (8 видов).

Л. Четверикова

15482. Стероидные сапогенины. XXVII. Получение и свойства 20-изосапогенинов. Уолл, Уейленс (Steroidal sapogenins. XXVII. Preparation and properties of 20-isosapogenins. Wall Monroe E., Walens Henry A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5661—5665 (англ.)

Синтезированы 20β, 25D-(I) и 20β, 25L-сапогенины (II) и изучены их свойства. I имеют более положительные значения $[\alpha]D$, чем изомерные II и 20α-сапогенины. При нагревании 20β-сапогенинов до их т-ры плавления они частично превращаются в псевдосапогенины (III), а при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ они образуют ди- и триацетаты III. 20-изомаркогенин (IV) и 20-изосарсапогенин (V) (20β, 25L-ряд) дают при окислении CrO_3 при 15° аморфные к-ты, превращающиеся при обработке щелочью в Δ^{16}-прегнендион-3,20 (VI) и Δ^{16}-прегнендиол-2β, 3β-он-20 (VII). Наряду с VI и VII выделена также (+)—α-метилглутаровая к-та (VIII). В тех же условиях 20-изогитогенин (IX), 20-изосмилагенин (X) и 20-изотигогенин (XI) (20β, 25D-ряд) образуют соответственно Δ^{16}-аллопрегнендиол-2α, 3β-он-20 (XII). VI и Δ^{16}-аллопрегнендион-3,20 (XIII), наряду с которыми выделены антипод VIII (XIV) и нейтр. в-ва неустановленного строения, содержащие OH-группу при $C_{(20)}$. При окислении 20-изогекогенина (XV) нейтр. 20-оксипроизводное является единственным

продуктом р-ции. Каталитич. гидрирование **XV** и **XI** приводит к дигидро-20-изорокогенину (**XVI**) и дигидро-20-изотигогенину (**XVII**), полученному также гидрированием 20-*изо*-диосгенина (**XVIII**). **XVI** и **XVII** идентичны продуктам, образующимся при гидрировании диацетатов псевдогекогенина и псевдотигогенина и последующем щел. гидролизе. Окисление **XVII** CrO_3 приводит только к кислому продукту, образующему при обработке щелочью **XIII**. Полученные данные подтверждают 20β-конфигурацию 20-изосапогенинов. Неустойчивость спирокетальной цепи 20β-сапогенинов объясняется стерич. взаимодействием CH_3-групп при $C_{(18)}$ и $C_{(20)}$. 10 *г* ацетата диосгенина кипятят 5 час. с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, содержащем 4,25 *г* хлоргидрата пиридина, добавляют воду, экстрагируют эфиром, остаток эфирного экстракта омыляют кипячением с 12,5 *г* KOH в 250 *мл* CH_3OH в атмосфере N_2 и выделяют **XVIII**, выход 68%, т. пл. 192—195° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —98°; ацетат, т. пл. 190—195° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$—97°. Аналогично получают следующие 20β-сапогенины: 20-изохлорогенин, т пл. 205—209° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —49°; диацетат, т. пл. 167—172° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —40°; **IX**, т. пл. 222—228° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —56°; диацетат, т. пл. 199—205°, $[\alpha]^{25}D$ —82°; **XV**, т. пл. 218—222° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +14°; ацетат, т. пл. 210—217° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +8°; 20-изоманогенин, т. пл. 210—220° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +2°; диацетат, т. пл. 200—220° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$—31°; **IV**, т. пл. 189—192° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +18°; диацетат, т. пл. 166—169° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —5°; **V**, т. пл. 176—177° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +36°; ацетат, т. пл. 167—168° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +35°; **X**, т. пл. 185° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —54°; ацетат, т. пл. 160° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —43°; **XI**, т. пл. 190—195° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —62°, ацетат, т. пл. 189—195°, $[\alpha]^{25}D$ —65°; изоямогенин, т. пл. 165—175°, $[\alpha]^{25}D$ —10°; ацетат, т. пл. 185—186° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —11°. Р-р 200 *мг* **XI** в 100 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* конц. HCl, кипятят 1 час, добавляют воду, экстрагируют эфиром и получают тигогенин, выход колич., т. пл. 208° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —61°; ацетат, т. пл. 206—208° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$—66°. Аналогичной обработкой изосапогенинов получены следующие 20α-сапогенины: хлорогенин, т. пл. 276° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$—64°; диацетат, т. пл. 158°, $[\alpha]^{25}D$ —34°; диосгенин, т. пл. 208° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —123°; ацетат, т. пл. 199—202° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —115°; гитогенин, т. пл. 272° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —56°, диацетат, т. пл. 244—245° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$—85°; гекогенин, т. пл. 268° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +18°; ацетат, т. пл. 245° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +4°; маногенин, т. пл. 246° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ 0°; диацетат, т. пл. 240°, $[\alpha]^{25}D$ —42°; маркогенин, т. пл. 256—257° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —64°; диацетат, т. пл. 185—186° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —78°; сарсасапогенин; т. пл. 200° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —79°; ацетат, т. пл. 144—145° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —65°; смилагенин, т. пл. 188—189° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —68°: ацетат, т. пл. 150—151° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —58°; ямогенин, т. пл. 201°, $[\alpha]^{25}D$ —123°; ацетат, т. пл. 182° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —113°. Р-р 9 *г* **XVIII** в 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час. и экстрагируют гексаном. При концентрировании экстракта выпадает диацетат псевдодиосгенина, выход 2,25 *г*, т. пл. 99—101° (из CH_3OH). 1,3 *г* **XV** в 50 *мл* CH_3COOH гидрируют с 0,65 *г* PtO_2 (4 *атм*, 20°, 16 час.), продукт р-ции кипятят 1 час) с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH, разбавляют водой и отфильтровывают **XVI**, т. пл. 185—186° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +17° (в пиридине), триацетат, т. пл. 109—112° (из CH_3OH-воды, 1 : 9), $[\alpha]^{25}D$ —4,8°. Аналогичное гидрирование **XVIII** или **XI** приводит к **XVII**, т. пл. 195—196° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +20° (в пиридине), диацетат, т. пл. 122—123° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —15°. 2,7 *г* диацетата **IX** окисляют CrO_3 в CH_3COOH и продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. C_6H_6 вымывают 0,74 *г* 20-оксипроизводного ацетата **V** (20ξ, 22ξ), т. пл. 253—254° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —98°. При вымывании $CHCl_3$ получают 1,4 *г* аморфного в-ва, образующего при обработке KOH в *трет*-C_4H_9OH **XII**, т. пл. 228—229° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +30,6°. При аналогичном окислении **XV** получают 3-кето-20 (?)-оксисапогенин $C_{27}H_{40}O_5$, т. пл. 233—235°. **XVI** дает в тех же условиях 20 (?)-оксипроизводное, т. пл. 188—189° (из гексана), $[\alpha]^{25}D$—72°, и аморфную кислую фракцию, образующую при омылении **VI**, т. пл. 200°—202°, $[\alpha]^{25}D$ +89°. Окисление **XI** приводит к 20 (?)-оксипроизводному с т. пл. 175—185° (из CH_3OH) и аморфной кислой фракции, превращенной обработкой щелочью в **XIII**, т. пл. 213,5—214,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +73°. Из смесей, полученных при окислении **X** и **XI** и последующем омылении, выделяют **XIV**, т. пл. 78—80° (из эфира-пентана), $[\alpha]^{25}D$ —18°. При окислении **IV** или **V** и омылении продуктов р-ции получают соответственно **VI** или **VII**, т. пл. 196—198° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +28°, и в обоих случаях **VIII**, т. пл. 78—80°, $[\alpha]^{25}D$ +16°. Окисление **XVII** приводит к **XIII**, окислением дигидропроизводных **V** и **X** получают **VI**. При окислении дигидро-20-изогекогенина и обработки продуктов р-ции щелочью не удалось выделить Δ^{16} 20-кетопроизводного. Приведены ИК-спектры синтезированных 20-изосапогенинов и УФ-спектры **VI**, **VII**, **XII** и **XIII**. $[\alpha]D$ 20β-сапогенинов определена в диоксане, $[\alpha]D$ 20α-сапогенинов измерены в $CHCl_3$ и приведены к диоксану путем добавления поправки (+6°). Л. Бергельсон

15483. Стероидные сапогенины. XXVIII. Превращение стероидных сапогенинов в Δ^{16}-20-кетопрегнены. Уолл, Кенни, Ротман (Steroidal sapogenins. XXVIII. Conversion of steroidal sapogenins to Δ^{16}-20-keto-pregnenes. Wall Monroe E., Kenney Harold E., Rothman Edward S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5665—5668 (англ.)

Изучен метод превращения ацетата диосгенина (**I**), ацетата гекогенина (**II**), диацетата дигидропсевдотигогенина (**III**), ацетата смилагенина (**IV**), диацетата гитогенина (**V**), диацетата маркогенина (**VI**) и диацетата юккагенина (**VII**) соответственно в $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-он-20 (**VIII**), Δ^{16}-аллопрегненол-3β-дион-12,20 (**IX**), Δ^{16}-аллопрегненол-3β-он-20 (**X**), Δ^{16}-прегненол-3β-он-20 (**XI**), Δ^{16}-аллопрегнендиол-2α,3β-он-20 (**XII**), Δ^{16}-прегнендиол-2α,3β-он-20 (**XIII**) и $\Delta^{5,16}$-прегнадиендиол-2α 3β-он-20 (**XIIIa**). Метод основан на превращении сапогенинов (**XIV**) в псевдосапогенины (**XV**) путем обработки уксусным ангидридом. Окисление **XV** CrO_3 приводит к эфирам 16-окси-20-кетопрегнанов (**XVI**), превращающимся при щел. гидролизе в Δ^{16}-20-кетопрегнены (**XVII**). Другой метод получения **XVII** состоит в гидрировании **XV** до дигидропсевдосапогенинов (**XVIII**), превращающихся при окислении CrO_3 и последующем щел. гидролизе в **XVII**. При окислении **II** CrO_3 наряду с ацетатом **IX** выделен ацетат 16α,17α-оксидопрегнанол-3β-диона-12,20 (**XIX**). В тех же условиях из диацетата псевдодиосгенина (**XX**) образуется «диозон» (**XXI**) и смесь других трикарбонильных соединений Установлено, что при щел. гидролизе **XVI** в среде первичных или вторичных спиртов, а также при гидролизе под влиянием HCl наряду с **XVII** образуются в-ва, содержащие несопряженную 20-кетогруппу. При применении KOH в *трет*-C_4H_9OH эти в-ва превращаются в **XVII**. Так, 3-ацетат-16-(δ-ацетокси-γ-метилвалерат)-аллопрегнандиол-3β, 16β-она-20 (**XXII**) в этих условиях дает **X**. Аналогично осуществлено также превращение **XXI** в **VIII**. 10 *г* **I** и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают в запаянной ампуле 18 час. при 195°, добавляют 4 *мл* воды, нагревают до 100°, добавляют 100 *мл* лед. CH_3COOH и 2,5 *г* CH_3COONa и затем при 15° 4 *г* CrO_3 в 15 *мл* 80%-ной CH_3COOH и 20 *мл* воды,

выдерживают 1 час при 22°, добавляют воду и экстрагируют XXI эфиром. Эфирный экстракт упаривают, остаток растворяют в *трет*-C_4H_9OH (200 *мл*), нейтрализуют конц. водн. KOH и добавляют 10 *г* KOH и 12 *мл* воды. Смесь перемешивают 3 часа при 30°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, упаривают и кристаллизацией остатка из ацетона получают VIII, выход 78%, т. пл. 210—212°, $[\alpha]^{25}D$ —32°; ацетат, т. пл. 171—173° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —35°. Неочищ. диацетат псевдотигогенина, полученный из ацетата тигогенина нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ в вышеуказанных условиях, гидрируют и полученный неочищ. III подвергают окислению CrO_3. После хроматографирования на флоризиле получают XXII, т. пл. 102—104° (из пентана), $[\alpha]^{25}D$ +10,5°. Обработка 1,22 *г* XXII *трет*-C_4H_9OK приводит к X, выход 90%, т. пл. 201—203° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +37°, ацетат, т. пл. 164—166° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +45°. Аналогично из IV синтезируют ацетат XI, выход 55%, т. пл, 141—143° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +41°, т. пл. 184—186° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —17°, VI превращают в диацетат XIII, выход 30%, т. пл. 145—147° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +26°, а VII — в диацетат XIIIa, т. пл. 189—191° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —78°. Гидролизом с помощью KOH в *трет*-C_4H_9OH из ацетата XII получают XII, т. пл. 228—229°, $[\alpha]^{25}D$ +31°. Аналогично превращают: ацетат XI в XI, т. пл. 186—188° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +49°; ацетат XIII в XIII, т. пл. 196—198° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +28°; ацетат XIIIa в XIIIa, т. пл. 226—228° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —22°. 200 *г* II, 1 *л* $(CH_3CO)_2O$ и 48 *г* хлоргидрата пиридина кипятят 5 час., добавляют 180 *мл* воды и обрабатывают смесь далее, как описано при синтезе VIII. Продукт р-ции хроматографируют на флоризиле; C_6H_6 вымывают некристаллизующееся масло, а хлороформом — ацетат IX, выход 40%, т. пл. 179—180° (из эф.), $[\alpha]^{15}D$ +125°. Дальнейшим вымыванием эфиром, содержащим 2% спирта, выделяют продукт, дающий при ацетилировании XIX, т. пл. 229—231°. Обработкой CH_3COCl и пиридином диосгенин переводят в XX. Осуществить аналогичное превращение гекогенина не удалось. Смесь 2 *г* II, 0,35 *г* NH_4Cl и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 5 час. и продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. C_6H_6 вымывают диацетат псевдогекогенина (XXIII), т. пл. 93—95° (из гексана). Аналогично из 10 *г* I получают 5 *г* XX. 10 *г* XX окисляют CrO_3, как указано выше при синтезе VIII, и продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью гексан-C_6H_6 (1 : 1) вымывают 7,1 *г* XXI, ИК-спектр 1735, 1710 $см^{-1}$. При дальнейшем вымывании C_6H_6, $CHCl_3$ и смесью C_6H_6-спирт (1 : 1) вымывают смесь некристаллич. в-в (XXIV), ИК-спектр 3540, 1775, 1735, 1710 $см^{-1}$. При щел. гидролизе XXI или XXIV выделяют VIII с выходом 92 и 35% соответственно. Аналогичные результаты получают при окислении XXIII и диацетата псевдосарсапогенина. При окислении неочищ. XXIII H_2O_2 в CH_3COOH по методу, описанному ранее (РЖХим, 1955, 3853), выделяют ацетат IX с выходом 40%. При превращении неочищ. ацетата IX (до кристаллизации) в XIX выход XIX составляет 60%, считая на II, что указывает на то, что неочищ. ацетат IX содержит XIX. Ацетат VIII не изменяется при кипячении с р-ром KOH в *трет*-C_4H_9OH и последующем ацетилировании. Ацетат IX при нагревании с KOH в *трет*-C_4H_9OH на воздухе или в атмосфере N_2 дает IX, т. пл. 194—197° (из технич. гексана), $[\alpha]^{25}D$ +142°. Гидрированием X с Pd / $BaSO_4$ или Pd / C получают аллопрегнанол-3β-он-20; т. пл. 194—196° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +79°; ацетат, т. пл. 144—146° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +69°. Аналогично синтезируют: из XI — прегнанол-3β-он-20, т. пл. 145—147° (из сп.— пентана), $[\alpha]^{25}D$ + 73°; ацетат, т. пл. 116—118° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +83°; из VIII — Δ^5-прегненол-3β-он-20, т. пл. 188—190° (из эф.); ацетат, т. пл. 145—147° (из пентана-сп.); из IX — аллопрегнанол-3β-дион-12,20, т. пл. 192—193° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ +146°; ацетат, т. пл. 192—193° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +137°; из XII — аллопрегнандиол-2α,3β-он-20, т. пл. 233—235° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +71°; диацетат, т. пл. 191—193° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —25°; из диацетата XIV — диацетат Δ^5-прегнендиол-2α,3β-она-20, т. пл. 193—195° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —24°; из диацетата XIII — диацетат прегнандиол-2α,3β-она-20, т. пл. 128—129°, $[\alpha]^{25}D$ +79°. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Л. Бергельсон

15484. Стероидные сапогенины. XXX. Стереохимия боковой цепи. Уолл (Steroidal sapogenins. XXX. Stereochemistry of the side chain. Wall M. E.), Experientia, 1955, **11**, № 9, 340—342 (англ.; рез. нем.)

Установлено, что 2α,25D-; 20α,25L- и 20β,25D-сапогенины вращают вправо, в то время как 20β,25L-сапогенины имеют левое вращение. На основании сравнения оптич. вращения авторы считают, что смилагенин (I) и родственные ему 20α,25D-сапогенины имеют строение

II, V R=H, R'=CH₃
III, VII R=CH₃, R'=H

(II), структура (III) соответствует сарсасапогенину (IV) и 20β,25L-сапогенинам, структура (V) — 20-изосмилагенину (VI) и 20β,25D-сапогенинам и структура (VII) — 20-изосарсасапогенинам (VIII) и 20β,25L-сапогенинам. Сильное влияние на $[\alpha]_D$ оказывает полярный заместитель у $C_{(22)}$, тогда как заместители у $C_{(20)}$ и $C_{(25)}$ влияют на $[\alpha]_D$ лишь незначительно. Авторы предлагают назвать сапогенины структур II, III, V и VII соответственно 20α,22a,25D-; 20α,22a,25L-; 20β,22a,25D-; и 20β,22b,25L-сапогенинами. Предлагается возможный механизм образования этих в-в из соответствующих псевдосапогенинов. Приведены $[\alpha]^0_D$ следующих 20α-сапогенинов (в хлф.): I — 71°, IV — 75° маркогенин — 70°, самогенин —74°, ямогенин —129°, диосгенин — 129°, 3-дезоксисарсасапогенин — 73°, 3-дезоксисмилагенин — 71°, 3-дезокситигогенин — 69°, тигогенин —67°. $[\alpha]^0_D$ для 20β-сапогенинов (в диоксане): VI —59°, VIII + 31°, изомаркогенин + 13°, изоямогенин —103°, изодиосгенин —122°, *изо*-3-дезоксисарсасапогенин +37°, *изо*-3-дезоксисмилагенин — 63°, *изо*-3-дезокситигогенин — 59°, изотигогенин — 67°. Г. Сегаль

15485. Стероидные сапогенины. XXXI. Гентрогенин и кореллогенин, новые сапогенины из *Dioscorea spiculiflora*. Уэйленс, Серота, Уолл (Steroidal sapogenins. XXXI. Gentrogenin and correllogenin, new sapogenins from *Dioscorea spiculiflora*. Walens Henry H., Serota Branch Samuel, Wall Monroe E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5196—5197 (англ.)

Обработкой сапогенинов, выделенных из клубней южномексиканского *Dioscorea spiculiflora*, реактивом Жерара получают смесь изомерных гентрогенина (I) и корреллогенина (II), выход 3% (название I и II предложены авторами). I, т. пл. 215—216°, $[\alpha]^{25}D$ —57°, вы-

деляют через трудно растворимый ацетат **I** (**III**), т. пл. 227°, $[\alpha]^{25}D$ —56° (хлф.). Гидрирование **III** с последующим окислением CrO_3 в CH_3COOH приводит к ацетату гекогенина, т. пл. 245—247°. Ацетат **II** (**IV**), выделенный из маточного р-ра от **III**, имеет т. пл. 213—214°, $[\alpha]^{25}D$ —60°. Гидрирование **IV** и последующее окисление CrO_3 в CH_3COOH приводит к ацетату 5а,20α,22а,25L-спиростанон-12-ола-3β (**V**), т. пл. 214—216°, $[\alpha]^{25}D$ —12°. Гидролизом **IV** получают **II**, т. пл. 209—211°, $[\alpha]^{25}D$ —69°. При восстановлении по Кижнеру **III** дает диосгенин, т. пл. 204—206, а **IV** — ямогенин, т. пл. 190—194°. На основании этих превращений **I** приписывается строение Δ^5-20α,22α,25D-спиростенон-12-ола-3β, а **II** — его 25-эпимера. Приведены данные ИК-спектров **I**, **IV** и **V** Г. Сегаль

15486. **Сапонины и сапогенины. Часть IV. Агапантагенин (22а спиростантриол-2α,3β,5α) — новый сапогенин из *Agapanthus species*. Стивен** (Saponins and sapogenins. Part IV. Agapanthagenin (22a-spirostan-2α,3β,5α-triol), a new sapogenin from *Agapanthus species*. Stephen T., Mrs.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1167—1169 (англ).

Найдено, что в растениях типа *Agapanthus species* кроме юккагенина (22а-Δ^5-спиростендиола-2α,3β) (**I**) содержится новый стероидный сапогенин, названный агапантагенином и представляющий собой 22а-спиростантриол-2α,3β,5α (**II**), хотя при ацетилировании дает лишь диацетат. Из данных ИК-спектров следует, что **II** является стероидным сапогенином с *изо*-конфигурацией кольца *F*, имеет ОН-группы в положении 2 и 3 (сравнение со спектром диацетата 5α,22а-спиростандиола-2α,3β) и *транс*-сочленение колец *A* и *B*. **II** и его диацетат легко дегидратируются в кипящем 2 н. спирт. HCl, давая соединение состава $C_{54}H_{86}O_9$ (**III**), представляющее собой эквимолекулярную смесь **II** и **I**. Найдено, что диацетат **II** способен дегидратироваться прямо в диацетат **I**, что показывает что третья ОН-группа должна быть у $C_{(5)}$. Из сравнения способности к дегидратации двух изомерных эргостадиентриолов-3,5,6 и **II** следует, что кольца *A* и *B* имеют *транс*-конфигурацию, а ОН-группа при $C_{(5)}$ — расположена полярно.

Смесь 1000 *г* свежеистолченных *Agapanthus rhizomes* и 1000 *мл* 2 н. HCl кипятят 4 часа, отфильтровывают осадок и сушат его 72 часа при 100°, затем экстрагируют 6 час. 250 *мл* кипящего CCl_4 и получают 4 *г* смеси сапогенинов, т. пл. 200—250°. После хроматографирования на Al_2O_3 (фракция $CHCl_3$, содержащая 0,5% CH_3OH) получен **III**, т. пл. 246—248°, $[\alpha]D$ —171° (*c* 1,6). Из фракции $CHCl_3$ с повышенным содержанием CH_3OH получен **II**, т. пл. 285°, диацетат **II** (ацетилирование смесью пиридин-$(CH_3CO)_2O$, т. пл. 298—299°, $[\alpha]D$ —101° (*c* 3,5). При ацетилировании **III** смесью пиридин-$(CH_3CO)_2O$ получена смесь, т. пл. 160—200°, из которой дробной кристаллизацией из спирта выделен диацетат **I**, т. пл. 178° $[\alpha]D$ —130° (*c* 2,8). При хроматографич. разделении **III** был выделен продукт, изомерный диацетату **I** с т. пл. 211° $[\alpha]D$ —112° (*c* 2,5). При гидролизе диацетата **I** по методу Перкина образуется **I**, т. пл. 248°, $[\alpha]D$ —122° (*c* 1,6). При кипячении 15 час. **III** или его диацетата с 2 н. спирт. р-ром HCl образуется **III**, идентичный с полученным прямо из растений. К р-ру 2 *г* диацетата **II** в 5 *мл* пиридина прибавляют при 20° смесь 1 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* пиридина и спустя 2 часа получают после обычной обработки диацетат **I**. Предыдущую часть см. РЖХим, 1955, 9585. С. Ананченко

15487. **Цветная реакция карденолидов с 3,5-динитробензойной кислотой. Смитхейс** (De kleurreactie met 3.5-dinitrobenzoëzuur op cardenoliden. Smithuis A. L. O. M.), Pharmac. weekbl., 1956, **91**, № 8, 253—272 (голл.; рез. англ.)

Известно, что карденолиды дают характерное окрашивание с 3,5-динитробензойной к-той (**I**). При предварительном кипячении гликозидов и агликонов *Digitalis* и *Strophanthus* с разб. спирт. HCl молярная экстинкция (ε) при цветной р-ции с **I** увеличивается, исключение составляют g-строфантин (**II**) и 17-изокумарин (**III**) (Langejan, M., Acad. Proefschrift, Utrecht, 1950). С целью объяснить это явление изучена цветная р-ция β-фенил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида (**IV**), β-(4-оксифенил)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида (**V**); β-(4-метоксифенил)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида (**VI**) и **I**. Структура β-заместителя оказывает большое влияние на интенсивность и устойчивость окраски. При 550 *мμ* для **II** ε = 6430; для **III** — 4400 и для **IV** — 7880. После кипячения **IV** — **VI** с разб. HCl изменения при р-ции с **I** не наблюдается. На основе исследования УФ-спектров дигитоксина, гитоксина, дигитоксозы, цимарозы, гитоксигенина (**VII**), $\Delta^{14,16}$-ангидродигитоксигенина (**VIII**) в водно-спирт. р-рах до и после кипячения с HCl установлено, что изменения ε наблюдаются в результате деструкции не стероидной, а сахарной части молекулы (приведены УФ-кривые всех в-в) и образования ди- или моноангидросоединений. Это подтверждается появлением дополнительного максимума с λ 338 *мμ* после кипячения **VII** со спирт. HCl, причем УФ-кривая становится идентичной кривой **VIII**; то же подтверждает появление флуоресценции. Иное поведение **III** объяснено *транс*-конфигурацией его бутенолидной группы по отношению к C_{14}-гидроксильной группе, что устраняет влияние ее на интенсивность окраски. Отклонение поведения **II** объясняется тем, что **II** трудно гидролизуется и трудно образует 14-ангидросоединение. Большое значение имеет конц-ия NaOH: максим. интенсивность окраски развивается при использовании 1 *мэкв* NaOH, увеличение конц-ии NaOH вызывает уменьшение интенсивности окраски, что связано с изменением скорости гидролиза ненасыщ. лактонового кольца. Л. Яновская

15488. **Органическая химия. I. Котакэ** (有機化學.小竹無二雄), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 4, 8—11 (япон.)

Обзор работ по алкалоидам за 1954 г. Библ. 15 назв. И. Цветкова

15489. **Начальный этап развития химии алкалоидов. Шнейдер** (Die ersten Anfänge der Alkaloidchemie. Schneider Wolfgang), Arch. Pharmazie, 1956, **289**/61, № 9—10, 522—531 (нем.)

Обзор работ за первую половину XIX века. Библ. 27 назв. В. Ш.

15490. **Строение колхицина и изоколхицина. Форбс** (The structure of colchicine and isocolchicine. Forbs E. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 12, 192 (англ.)

Рассматриваются доводы (РЖХим, 1956, 43306) в пользу изменения принятого взаимного расположения карбонильной и метоксильной групп в кольце *C* колхицина и изоколхицина. Эксперим. данные, приведенные в упомянутой работе, могут быть истолкованы и в обратном смысле, т. е. в подтверждение общепринятых представлений о строении обоих в-в. В. Киселев

15491. **Алкалоиды *Crotalaria*: строение юнцеина. Адамс, Джантурко** (Crotalaria alkaloids: the structure of junceine. Adams Roger, Gianturco Maurizio), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1926—1928 (англ.)

Юнцеин (**I**) выделен из семян *Crotalaria juncea*. (РЖ

15*

Хим, 1957, 1066). Каталитич. гидрированием I с $Pd/SrCO_3$ или с Pt из PtO_2 получен тетрагидроюнцеин, являющийся солью ретронеканола и одноосновной юнцеиновой к-ты $C_{10}H_{16}O_6$ (II), т. пл. 180—182°. При щел. распаде I получен метилизобутилкетон. При окислении I HJO_4 расходуется 2 моля окислителя с образованием CH_2O, что указывает на наличие трех соседних OH-групп, одна из которых первичная. Сравнением свойств I и продуктов его распада с таковыми триходесмина (III) и других алкалоидов этой группы, сделан вывод, что I является оксипроизводным III. Предложены наиболее вероятные ф-лы I и II. А. Данилова

15492. *Бис*-аммониевые соли. Производные некоторых карболинов и родственных гетероциклических оснований. Грей, Спиннер, Кавуллито (*Bis*-ammonium salts. Derivatives of some carboline and related heterocyclic bases. Gray Allan P., Spinner Ernest E., Cavallito Chester J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2792—2797 (англ.)

Нагреванием α-карболина (I), замещ. β-карболинов (II), иохимбина (III) и тетрагидроберберина (IV) с $Br(CH_2)_n Br$ (n=4—10) получены *бис*четвертичные соли общей ф-лы (для I и II) $R^+—(CH_2)_n—R^+\cdot 2Br^-$ (V) или (для III и IV) $\equiv N^+—(CH_2)_n—N^+\equiv \cdot 2Br$ (VI). Р-ции с II. проводились в CH_3CN, для III и IV применялась смесь, содержащая различные спирты. Не было сделано попыток разделить стереоизомеры, вероятно, присутствующие во всех бистетрагидросолях. Некоторые V показывают скоропреходящий гипотенсивный эффект, а немногие VI—сильную курареподобную активность. Получены хлоргидраты следующих I—IV (перечисляются основание, т. пл. соли в °С) : гарман (IIа) 292—295; III, 287—293; IV, 230—232. Получены также йодметилаты (перечисление прежнее): IIа, 300; 1,2-диметил-2-пирид-3,4b-индол (IIб) (в C_6H_6, выход 52%), >270; норгарман (IIв), 235—238; 1,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-9-пирид-3,4b-индол (IIг), 226—228; I, 218—220; III, 231—250; IV, 245—247. Из триптофана и масляного альдегида (0,1 моля избытка) при нагревании (~100°, 8 час.) в кислом р-ре получают 1-пропил-9-пирид-3,4-b-индол (VII), выход 34%, т. пл. 216—218°. IIб получено ранее описанным методом (Leonard N. J. и др., J. Organ. Chem., 1942, **7**, 556), т. пл. ~180° (разл.; из бзл.). Гидрированием метилгармана в CH_3OH (Pt (из PtO_2), ~3 *ат*, 15 час.) или действием $NaBH_4$ в CH_3OH на бромметилат IIа (кипячение 2 часа) получают IIг, выход в обоих случаях 79%, т. пл. 108—110° (из бзл. и петр. эф.) Из IIа в *н*-C_4H_9OH и Na получают тетрагидро-IIа, выход 77%, т. пл. 179—181°. IIа в абс. толуоле и $NaNH_2$ кипятят 14 час., по каплям прибавляют (~100°) р-р $(CH_3)_2SO_4$ в абс. C_6H_6, нагревают 4 часа и при pH8 выделяют 1,9-диметил-9-пирид-3,4b-индол (VIII), выход 23%, т. пл. 100—102° (из гексана). Аналогично из 0,06 моля IIа и 0,028 моля 1,5-дибромпентана (IX) в абс. ксилоле (~100°, 21 час.) получают 9,9′-пентаметиленбис-(1-метил-9-пирид-3,4b-индол) (X), выход 19%. т. пл. 203—205° (из сп. и бзл.); дихлоргидрат, т. пл. >280° (из CH_3OH). I получен описанным методом (и др., J. Chem. Soc., 1924, **125**, 626) с заменой $ZnCl_2$ на 85%-ную H_3PO_4. 0,03 моля IIа и 0,01 моля IX в 150 *мл* CH_3CN кипятят 48 час. и сразу отфильтровывают V (R=IIа′, n=5) (Vа),(IIа′, IIб′ и т. д.— радикалы, соответствующие в-вам IIа′, IIб и т. д.) выход 64%, т. пл. 291—293° (из сп.); из фильтрата возвращают 1,85 *г* IIа. Аналогично получены следующие V (перечисляются R, n, т. пл. (обычно с разл.) в °С): IIа′, 4, 333—336; IIа′, 6, >310; IIв, 5, 241—242; VII, 5, 261—262; VIII, 6, 270—271. 0,03 моля IIб и 0,01 моля IX в $(CH_3)_3COH$ кипятят 45 час., получают V (R=IIб′,n=5), выход 18%, т. пл. 288—290° (из CH_3OH), который также получен из X и избытка CH_3Br в смеси (1:1) диоксана и спирта (закрытый сосуд, 70°, 18 час.), выход 78%. Р-р 3,5 *г* Vа в 800 *мл* горячей воды подщелачивают 10 *мл* 20%-ного NaOH, нагревают (~100°, 15 мин.), получают 1,89 *г* осадка, т. пл. с 242—250° (разл.; из разб. сп.), который кипятят 8,5 часа с 15 *мл* CH_3J в 200 *мл* CH_3CN, выход дийодида V (R=VIII, n=5) 67%, т. пл. 265—267° (разл.; из сп.). Из 5 *г* IIг и 2 *г* дибромгексана в 60 *мл* абс. спирта (кипячение 20 час.) добавлением эфира выделяют V(R=IIг, n=6), выход 45%, т. пл. 190—230° (гигроскопич.). Из I и IX в диоксане+спирт (кипячение 100 час.) получают V(R=I, n=5),выход 20%, т. пл. 242—243° (разл.; из C_3H_7OH). Из 10 *г* III и 2,2 *г* IX в 100 *мл* диоксана+50 *мл* C_3H_7OH (~100°, 15 час.) добавлением эфира выделяют VI (n=5), выход 13%, т. пл. 249—250° (разл.; из C_3H_7OH); из маточного р-ра возвращается 5 *г* III. Аналогично из III получены следующие VI (перечисляются n, т. пл. в °С (разл.)): 4, 267—274; 6, 269—276; 10, 230—232. Из 0,035 моля IV и 0,0115 моля дибромгексана в 125 *мл* $(CH_3)_3COH$+125 *мл* толуола (кипячение 160 час.) получают VI (n=6), выход 11%, т. пл. 220—226° (из сп. осаждение эф.); из маточного р-ра возвращают 43% IV. Аналогично из IV получены следующие VI (перечисление прежнее): 4, 205; 5, 187—189; 10, 192. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 55164. Б. Дубинин

15493. Полный синтез резерпина. Питре (Sintesi totale della reserpina. Pitrè D.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 8, 690—694 (итал.)
См. РЖХим, 1957, 4537.

15494. Полный синтез резерпина. Новый успех синтетической органической химии. Хейслер (Die Totalsynthese des Reserpins. Ein neuer Erfolg der synthetischen organischen Chemie. Heusler K.), Neue Zürcher Ztg., 1956, **12**, Juli, № 190, 9 (нем.)
См. РЖХим, 1957, 4537.

15495. Сообщение 41. Об алкалоидах спорыньи. Синтез кислотных пептидных остатков и продуктов термического разложения алкалоидов спорыньи. Штолль, Гофман, Леман, Отт, Шенк (Synthese der sauren Peptidreste und der thermischen Spaltprodukte von Mutterkornalkaloiden. 41. Mitteilung über Mutterkornalkaloide. Stoll A., Hofmann A., Leemann H. G., Ott H., Schenk H. R.), Helv. chim. acta., 1956, **39**, № 4, 1165—1171 (нем.)

Описан синтез пирувоил- (I) и диметилпирувоил-L-фенилаланил-L-пролина (II), кислых пептидных остатков от щел. гидролиза эрготамина (III) и эргокристина (IV). При действии $(CH_3CO)_2O$ на эти открытые кислые пептиды отщепляется вода, перегруппировывается пролиновый остаток из L- в D-форму и образуются циклич., нейтр., насыщ. соединения (ЦС), идентичные с продуктами термич. разложения (ПТР) III и IV. Из диметилпирувоил-L-лейцил-L-пролина (V) и диметилпирувоил-L-валил-L-пролина (VI), пептидных к-т, полученных при щел. расщеплении эргокриптина и эргокорнина получены ЦС, идентичные с ПТР этих алколоидов. Из 8,36 *г* L-фенилаланина 8,6 *г* азлактона $H_3CC(NHCOCH_3)N=C(CH_3)OC=O$ синтезируют (Bergmann M. и др., Z. physiol. Chem., 1930, **187**, 196) $CH_3C(NHCOCH_3)_2CO$-L-$NHCH(CH_2C_6H_5)COOH$ (VII), выход 74%, т. пл. 215—217° (разл., из CH_3OH, сп.), $[\alpha]^{20}D$ +9° (c 0,22; сп). Из 4,40 *г* VII, 1,68 *г* L-$NHCH_2CH_2CH_2CHCOOCH_3$ (VIII)

и 2,94 *г* дициклогексилкарбодиимида (IX) в CH_2Cl_2 получают методом Шихана (см. РЖХим, 1956, 25823) $CH_3C(NHCOCH_3)_2$ — CO-L-$NHCH(CH_2C_6H_5)$CO-L-$NCH(COOCH_3)CH_2CH_2CH_2$ (X), выход 83%, т. пл. 175° (из $CH_3COOC_2H_5$ + эф.), $[\alpha]^{20}D$ —58° (*c* 0,34; сп.). X в спирте омыляют 3 *экв* KOH (20°, 30 мин.) в α,α-диацетаминопропионил-L-фенилаланил-L-пролин (XI), т. пл. 225° (разл., из $CH_3COOC_2H_5$ + петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —49° (*c* 0,20; сп.). 0,708 *г* XI нагревают в 5 *мл* 1 н. HCl (100—115°, 1 час). получают 0,304 *г* I $[\alpha]^{20}D$ —39° (*c* 0,4; сп.); фенилгидразон, т. пл. 216° (разл., из CH_3OH). Из 5,25 *г* L-$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOCH_3$, 3,50 *г* $CH(CH_3)_2$-COCOOH и 6,80 *г* IX в р-ре CH_2Cl_2 по Шихану синтезируют $(CH_3)_2CHCOCO$-L-$NHCH(CH_2C_6H_5)COOCH_3$ (XII), перегоняют в высоком вакууме (ВВ) при 115—120°, выход 86,5%, $[\alpha]^{20}D$ —12° (*c* 0,33; сп.). 7,06 *г* XII с 1,1 *экв* NaOH в разб. CH_3OH омыляют до к-ты (XIII), выход — 98%, $[\alpha]^{20}D$ +31° (*c* 0,44; сп.); *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 184—185°. 2,84 *г* XIII и 1,39 *г* VIII и 2,43 *г* IX конденсируют в $(CH_3)_2CHCOCO$-L-NHCH-$(CH_2C_6H_5)$CO-L-$NCH(COOCH_3)CH_2CH_2CH_2$ (XIV), выход 90%, т. кип. 160—163°/0,05 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —52° (*c* 0,30; сп). 0,86 *г* XIV с 1,1 *экв* NaOH в разб. CH_3OH (50°) омыляют во II, выход 0,55 *г*, $[\alpha]^{20}D$ —37° (*c* 0,56; сп.); *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 160° (из бзл.). 2,8 *г* I, 0,9 *г* плавленного CH_3COONa нагревают с 24 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 1 час), выход ЦС 68%, т. пл. 183° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +136° (*c* 0,29; в сп.). Из 2 *г* II и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (130°, 1 час), получают 1,1 *г* ЦС, который перегнан в ВВ при 140° и очищен хроматографией, т. пл. 126°, $[\alpha]^{20}D$ + 145° (*c* 0,3; в сп.). Аналогично 3,4 *г* V с 17 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 17 *мл* C_5H_5N (100°, 1 час.) дают ЦС, т. пл. 102° (эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +117° (*c* 0,3; в сп.). Из 2,0 *г* VI с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,7 *г* CH_3COONa получают 0,36 *г* ЦС, т. пл. 111° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ +109° (*c* 0,29; из сп.). Сообщение 40 см. РЖХим, 1956, 39698. Г. Челпанова

15496. Химия тацеттина. Уиснер, Валента (The chemistry of tazettine. Wiesner K., Valenta Z.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R36—R37 (англ.)

На основании биогенетич. соображений и обсуждения известных из литературы превращений авторы приходят к ф-ле тацеттина (I). А. Беликов

15497. Некоторые новые производные тропинона. Фостер, Инг (Some new tropine derivatives. Foster R., Ing H. R.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 938—940 (англ.)

Синтезированы некоторые эфиры α-метилтроповой к-ты (I), тропина (II) и ψ-тропина (III), а также производные метилового эфира α-экгонина (IV). Из $C_6H_5CNa(CN)CO_2C_2H_5$ и CH_3J получен $C_6H_5C(CH_3)$-$(CN)CO_2C_2H_5$ (V), выход 92%, т. кип. 140°/10 *мм*. 100 *г* V в 800 *мл* спирта гидрируют с 20 *г* скелетного Ni при 60° 75 *ат*, получен $C_6H_5C(CH_3)(CH_2NH_2)CO_2C_2H_5$, выход 70%, т. кип. 128°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5123. Р-р амина в разб. H_2SO_4 при 0° обрабатывают р-ром $NaNO_2$, через 4 часа экстрагируют эфиром этиловый эфир I (VI), выход 65%, т. кип. 110°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4988. 12 *г* эфира, 80 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 250 *мл* воды кипятят 6 час., выделяют I, выход 30%, т. пл. 98° (из бзл.). 6—8 *г* II в 60 *мл* ксилола обрабатывают р-ром CH_3ONa (из 0,12 *г* Na и 10 *мл* CH_3OH), удаляют CH_3OH и добавляют 10 *г* VI, удаляют ксилол в вакууме при 90°, остаток нагревают 4 часа при 130°/10 *мм*, выделяют тропиновый эфир I, выход 70—75%, т. пл. 84° (из петр. эф.); перхлорат, т. пл. 106—107° (из диоксана); йодметилат, т. пл. 234° (из сп.); декаметилен дийодид, т. пл. 230° (из сп.); декаметилен дибромид, т. пл. 220° (из петр. эф. или эф.-сп.). Аналогично получен ψ-тропиновый эфир I, т. пл. 86,5° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 213° (из *н*-C_3H_7OH); йодметилат, т. пл. 196° (из сп.); декаметилен дийодид, т. пл. 231° (из сп.). Неочищ. циангидрин тропинона (100 *г*) промывают CH_3OH, заливают 1,8 *л* безводн. CH_3OH, охлаждают и насыщают HCl (газом) при 4°; через 5 дней р-р кипятят 1 час в струе HCl, получен IV, выход 65% (от тропинона); гексаметилен дийодид, т. пл. 244° (из CH_3OH-сп.); декаметилен дийодид, т. пл 229° (из сп.). Гексаметилен-*бис*-α-кокаиниум дийодид, т. пл. 244° (разл.; из сп.); декаметилен-*бис*-α-кокаиниум дийодид, т. пл. 182—185° (их сп.). 10 *г* IV и 14 *г* α-хлордифенилацетилхлорида в 100 *мл* сухого C_6H_6 нагревают 8 час., омыляют р-ром H_2CO_3 (20°) получен бензилоил-IV, выход 20%, т. пл. 130° (из 70%-ного сп.); йодметилат, т. пл. 196° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH). 5 *г* IV и 10 *г* *п*-нитробензоилхлорида нагревают 2 часа при 100° и 2 часа с 50 *мл* C_6H_6, получен метиловый эфир *п*-нитробензоил-α-экгонина, выход 66%, т. пл. 138° (из этилацетата или бзл.). При восстановлении последнего в спирт. р-ре со скелетным Ni при 3 *ат* получен метиловый эфир *п*-аминобензоил-α-экгонина, выход 92%, т. пл. 158,5° (из сп.). Л. Шахновский

15498. О стерохимии тропановых алкалоидов. Сообщение VII. Строение тропанового четырехчленного циклического эфира. Получение двух новых эпимерных экгонинолов. Ковач, Вейс, Цоллер, Фодор (Konstitutionsbeweis eines Tropan-Vierringäthers. Darstellung von zwei neuen epimeren Ecgoninolen. 7. Mitteilung. Über Stereochemie der Tropanalkaloide. Kovács Ö., Weisz I., Zoller P., Fodor G.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 1, 99—110 (нем.; рез. англ.)

Подтверждена предложенная ранее (см. РЖХим, 1956, 54581) структура хлоргидрата 2'3-ангидро-2β-оксиметилтропанола-3β (I — основание) для продукта изомеризации 2β-хлорметилтропанола-3β (II). I при щел. гидролизе дает смесь (—)-2β-оксиметилтропанола-3β (III) и (+)-2β-оксиметилтропанола-3α (IV). Действие $(CH_3CO)_2O$ на I приводит к образованию диацетил-III и диацетил-IV. Наблюдаемое в этих случаях обращение конфигурации при $C_{(3)}$ указывает на участие HO-группы при $C_{(3)}$ в процессе образования I из II. Способность йодметилата II циклизоваться с образованием йодметилата I указывает, что процесс изомеризации II в I не связан с превращением азота из третичного в четвертичный. Взаимодействие смеси CH_3COCl и $(CH_3CO)_2O$ с хлорметилатом I приводит к хлорметилату 2β-хлорметил-3β-ацетокситропану (V) без обращения конфигурации. ИК-спектры I, хлор- и йодметилатов I имеют полосу поглощения (10, 35μ) характерную для циклич. четырехчленных эфиров. Обсуждается механизм изомеризации II в I и расщепления I при действии нуклеофильных реагентов. IV с $C_5H_{11}ONa$ в $C_5H_{11}OH$ подвергается эпимеризации с образованием 2α-оксиметилтропанола-3α (VI). 45,2 *г* хлоргидрата II в 135 *мл* воды нагревают 1 час при 90° с 200 *мл* 1 н. NaOH, выход хлоргидрата I 87%, т. пл. 222—223° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —88,2° (*c* 1,982; вода). 9,47 *г* II в 20 *мл* абс. спирта дают с 42,6 *г* CH_3J (80 час., 15°) йодметилат II, выход 12,4 *г*, т. пл. 262—263° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —1,86° (*c* 2,15; вода); хлорметилат II, т. пл. 256—260° (из абс. сп. + эф.). 3,31 *г* йодметилата II в 90 *мл* воды нагревают (90°, 1 час) с 10 *мл* 1 н. NaOH, выход йодметилата I 2,8 *г*, т. пл. 266—268° (разл.; из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 12,88° (*c* 2,173; вода); хлорметилат, т. пл. 274° (разл.; из абс. сп. + эф.), $[\alpha]^{20}D$ + 15,5° (*c* 2,13; вода). 9,48 *г* хлоргидрата I кипятят 8 час. с 500 *мл* 1 н. NaOH, из продукта р-ции

выделяют III и IV кристаллизацией и хроматографированием в-в из маточного р-ра на Al_2O_3. IV, выход 56,5%, т. пл. 139—141° (из бзл. + петр. эф. + абс. сп., 30 : 30 : 1), $[\alpha]^{20} D + 34,5°$ (*c* 2,378; абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 258—260° (разл.; из CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{20} D - 12,88°$ (*c* 2,251; вода), йодметилат, т. пл. 298—299°, $[\alpha]^{20} D - 20,47°$ (*c* 1,758; вода). III, выход 29,5%, масло, $[\alpha]^{20} D - 21,8°$ (абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 265—267° (разл.), $[\alpha]^{20} D - 37,86°$. 1,71 *г* IV кипятят 7 час. с 10,2 *г* $(CH_3CO)_2O$, выделяют диацетил-IV в виде хлоргидрата, т. пл. 139—141° (из абс. ацетона + эф.), $[\alpha]^{20} D - 39,5°$ (*c* 2,00; вода); йодметилате, т. пл. 220—222° (разл.; из абс. CH_3OH). Нагревание хлоргидрата с 2 н. HCl (5 час. при 100°) приводит к хлоргидрату IV, выход ~100%. 1,9 *г* хлоргидрата I нагревают 3 часа при 100° с 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход хлоргидрата диацетил-IV 1,7 *г*. 1,9 *г* хлоргидрата I, 10 *мл* CH_3COCl и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (нагревание на паровой бане 1 час) дают хлоргидрат 2β-хлорметил-3β-ацетокситропана, выход 1,23 *г*, т. пл. 207—208°, $[\alpha]^{20} D - 59,00°$ (вода). 0,8 *г* хлорметилата I, 12,5 *мл* CH_3COCl и 12,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час на водяной бане, выход V 0,48 *г*, т. пл. 198—200° (разл.; из абс, сп. + эф.), $[\alpha]^{20} D - 8,28°$ (*c* 2,053; вода). V получен также из хлорметилата II нагреванием (3 часа, 100°) со смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl. 1,01 *г* хлорметилат I и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 7 час., получают, по-видимому, продукт дегидратации хлорметилата 2β-ацетоксиметилтропанола-3, выход 0,73 *г*, т. пл. 245°, $[\alpha]^{20} D + 81,9°$ (*c* 1,65; вода). 1,72 *г* IV, 3,82 *г* Na в 60 *мл* $C_5H_{11}OH$ и 0,2 *г* бензофенона кипятят 4,5 часа, смесь подкисляют 20%-ной HCl до pH 2, из водн. слоя получают VI, выход 73%, т. пл. 165—166°, $[\alpha]^{20} D - 11,82°$ (*c* 1,861; абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 172° (разл.), $[\alpha]^{20} D - 13,71°$ (*c* 1,24; вода); йодметилат, т. пл. 312° (разл.; из CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{20} D - 22,29°$ (*c* 1,66; вода). 3,9 *г* хлоргидрата I

I R,R″ = $-CH_2O-$, R′ = R‴ = H;
II R = CH_2Cl, R″ = OH, R′ = R‴ = H;
III R = CH_2OH, R″ = OH, R′ = R‴ = H;
IV R = CH_2OH, R‴ = OH, R′ = R″ = H;
VI R = R″ = H, R′ = CH_2OH, R‴ = OH.

кипятят 3,5 часа с CH_3ONa (из 1,15 *г* Na и 40 *мл* абс. CH_3OH), получают, по-видимому, монометиловый эфир III, выход 3,1 *г*, т. кип. 110—113°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 175°, $[\alpha]^{20} D - 30°$ (*c* 2,5; вода). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 71812. Е. Цветков

15499. Стереохимия тропановых алкалоидов. Часть VIII. Абсолютная конфигурация при атоме азота в некоторых оптически активных тропанолах и их производных четвертичных солях. Ковач, Фодор, Халмош (The stereochemistry of the tropane alkaloids. Part VIII. The absolute configurations of the nitrogen atoms in some optically active tropanols and derived quaternary salts. Kovács Ödön, Fodor Gábor, Halmos Miklós), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 873—876 (англ.)

Из диацетил-(—)-экгонинола (I) и $JCH_2COOC_2H_5$ (II) получен 2β-ацетоксиметил-3β-ацетокси-Nb-карбэтоксиметилтропаниумйодид (III) и далее 2β-оксиметил-3β-окси-Nb-карбоксиметилтропаниумхлорид (IV) В III и IV $ROOCCH_2$-группа направлена в сторону пирролидинового цикла. 2β-оксиметил-3β-окси-Na-карбоксиметилтропаниумхлорид (V), $HOOCCH_2$-группа которого ориентирована в направлении пиперидинового цикла, получен из (—)-норэкгонинола (VI): при взаимодействии VI с II образуется 2β-оксиметил-3β-окси-N-карбэтоксиметилтропан (VII); полученный из VII 2β-ацетоксиметил-3β-ацетокси-N-карбоксиметилтропан (VIII) при обработке C_2H_5ONa и далее CH_3J превращается в лактон (IX), из которого получен V. Образование лактона IX служит доказательством сближенности групп $-CH_2COOH$ и $HOCH_2-$ в V, Группа CH_3 у N в (—)-экгониноле (X) и в I, группа $-CH_2COOC_2H_5$ у N в VII и VIII ориентированы в сторону пиперидинового кольца, что обусловлено, в основном, деформацией пирролидинового цикла, а не образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом N и HO-группой. 41,5 *г* хлоргидрата X и 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., выход I 48,1 *г*, т. кип. 155—157°/4 *мм*, $[\alpha]^{20} D - 57,0 \pm 1°$ (*c* 2,105; в абс. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 198° (разл.), $[\alpha]^{20} D - 32,8 \pm 1°$ (*c* 1,917; абс. CH_3OH). 12,27 *г* I и

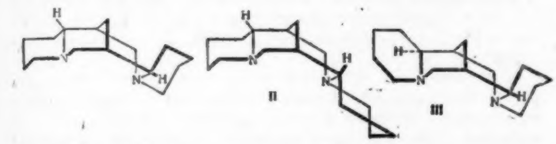
III R = $CH_2COOC_2H_5$, R′ = CH_3,
R″ = R‴ = $COCH_3$, Y = J; V R = CH_3,
R′ = CH_2COOH, R″ = R‴ = H, Y = Cl;
IX R = CH_3, R′ + R″ = $-CH_2CO-$,
R‴ = H, Y = J.

32,1 *г* II (запаянная трубка, 70°, 48 час.) дают III, 18,9 *г*, т. пл. 153° (из абс. сп. + эф.), $[\alpha]^{20} D - 2,1 \pm 1°$ (*c* 1,888; абс. CH_3OH). Из III с AgCl получают хлорид, который кипятят 4 часа с конц. HCl выделяют IV, выход 87%, т. пл. 210° (разл.; из сп. + эф.), $[\alpha]^{20} D + 4,1 \pm 1°$ (*c* 1,933; абс. CH_3OH). 2,65 *г* IV действием Ag_2O в воде (5 мин.) превращают в соответствующий бетаин, выход 2,02 *г*, т. пл. 272° (разл.), $[\alpha]^{20} D + 8,5 \pm 1°$ (*c* 0,939; 90%-ный CH_3OH). 38,3 *г* I в 300 *мл* C_6H_6 прибавляют 4 часа при перемешивании к 35 *г* сухого BrCN в 350 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 5 час., возвращают 8 *г* I, выход 2β-ацетоксиметил-3β-ацетокси-N-цианнортропана (XI) 24,5 *г*, т. пл. 109°, $[\alpha]^{20} D - 72,4 \pm 1°$ (*c* 2,015; абс. CH_3OH). 36 *г* XI, 36 *г* NaOH и 350 *мл* воды кипятят 8 час., смесь подкисляют HCl, упаривают досуха, остаток экстрагируют абс. спиртом, р-р концентрируют до 60 *мл* и обрабатывают теоретич. кол-вом CH_3ONa, выделяют VI, т. кип. 146—150°/5 *мм*; пикрат, т. пл. 180° (из сп.). 19,1 *г* VI, 12,83 *г* II и 90 *мл* абс. спирта оставляют 36 час. при ~20°, выделяют VII в виде хлоргидрата, выход 12 *г*, т. пл. 195—196° (разл.; из сп. + эф.), $[\alpha]^{20} D - 42,6 \pm 1°$ (*c* 2,015; абс. CH_3-OH). 2,78 *г* хлоргидрата VII, 20 *мл* воды, 10 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа, выделяют хлоргидрат 2β-оксиметил-3β-окси-N-карбоксиметилнортропана, выход 2,22 *г*, т. пл. 181° (разл.; из CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{20} D - 45 \pm 1°$ (*c* 1,997; в абс. CH_3OH); бетаин, т. пл. 247° (разл.; из сп. + эф.), $[\alpha]^{20} D - 64,3 \pm 1°$ (*c* 0,932; абс. CH_3OH). 2,78 *г* хлоргидрата VII нагревают 4 часа с 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход хлоргидрата 2β-ацетоксиметил-3β-ацетокси-N-карбэтоксиметилнортропана (XII) 2,69 *г*, т. пл. 164° (из абс. ацетона и эф.), $[\alpha]^{20} D - 38,4 \pm 1°$ (*c* 1,971; абс. CH_3OH). 2,12 *мл* 5,42%-ного р-ра C_2H_5ONa в спирте прибавляют к 1,819 *г* XII в 40 *мл* абс. ацетона, полученное основание центрифугируют и нагревают 10 час. при 120—125° с 5 *мл* толуола и 4 *мл* CH_3J, выход IX 0,422 *г*, т. пл. 200° (разл.; из абс. сп. + эф.), $[\alpha]^{20} D \pm 0°$ (*c* 1,926; абс. CH_3OH). 0,727 *г* IX, 30 *мл* 50%-ного водн. CH_3OH, 0,43 *г* AgCl и 10 *мл* воды встряхивают 6 час., AgJ отделяют, фильтрат кипятят 2 часа с 20 *мл* конц. HCl, выделяют V, выход 0,32 *г*, т. пл. 205° (разл.; из абс. CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{20} D - 38,6 \pm 1°$ (*c* 0,983; абс. CH_3OH); бетаин, т. пл. 238° (разл.; из абс. CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{20} D - 60,8 \pm 1°$ (*c* 2,20; 90%-ный CH_3OH). Е. Цветков

15500. Стереохимия лупиновых алкалоидов. Галиновский, Кнот, Фишер (Die Stereochemie der C_{15}-Lupinen-Alkaloide. Galinovsky F., Knoth F., Fischer W.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 6, 1014—1023 (нем.)

Применение конформационного анализа к тетра-

циклич. системе спартеина (I) показало, что молекула I построена из одного *транс*- и одного *цис*-норлупининового (НЛ) кольца, α-изоспартеин (II) из двух *транс*- и β-*изо*-спартеин (III) из двух *цис*-НЛ колец. Осуществленное авторами превращение I в II при действии $AlCl_3$ при нагревании доказывает наличие в I менее устойчивого *цис*-НЛ кольца. Образование из I и CH_2J_2 двучетвертичной соли (IV) с возникновением связи $\rightarrow N^+ - CH_2 - N^+ \leftarrow$ служит подтверждением наличия НЛ колец в форме кресла в I. Аналогичное превращение осуществлено с II и CH_2J_2. С предложенным пространственным строением хорошо согласуются физ. и хим. свойства I, II и III и их производных. 1,36 *г*



I и 0,86 *г* $AlCl_3$ нагревали при 210—230° 9 час. в токе N_2, получили II, выход 0,3 *г*, т. пл. 60,5° после перегонки в вакууме. 2,2 *г* I и 9 *г* CH_2J_2 нагревали в наполненной N_2 запаянной трубке при 170—180° 8 час., IV-дийодид, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_2J_2$ извлекали $CHCl_3$ и водой, выход 0,48 *г*, т. пл. 345° (из 90%-ного сп.). Из 0,68 *г* II и 3 *г* CH_2J_2 (в тех же условиях; 6 час.) получили 0,2 *г* дийодида, т. пл. 351°, в смешанной пробе с IV — депрессия 20°. А. Беликов

15501. К синтезу цитизина. Сообщение III. Полный синтез цитизина. Больман, Энглиш, Оттава, Зандер, Вейзе (Zur Synthese des Cytisins. III. Mitteilung. Totalsynthese des Cytisins. Bohlmann Ferdinand, Englisch Alfred, Ottawa Norbert, Sander Hans, Weise Wolfgang), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 792—799 (нем.)

Осуществлен синтез цитизина (I) исходя из 3-карбэтокси-7,9-диметоксиметилхинолизона-4 (II) (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 1057). 15,6 *г* II в 50 *мл* диоксана гидрируют с 8 *г* скелетного Ni при 200° и 200 *ат*; получают 7,9-диметоксиметилхинолизидон-4 (III), выход 10,3 *г*, т. кип. 150—160°/0,3 *мм*. 10 *г* III в 200 *мл* насыщ. при 0° HBr (к-ты) нагревают 5 час. при 120°. К-ту отгоняют в вакууме, прибавляют 500 *мл* спирта, насыщают NH_3 при 0°, нагревают в автоклаве 10 час. при 100°. Р-ритель отгоняют, остаток растворяют в спирте, NH_4Br отделяют, р-ритель отгоняют, прибавляют воду и AgOH; AgBr отделяют, избыток Ag осаждают H_2S. Р-ритель отгоняют, остаток растворяют в небольшом кол-ве CH_3OH, прибавляют 150 *мл* метилнафталина, нагревают медленно до 200°, выдерживают 2 часа, получают тетрагидроцитизин (IV), выход 2,5 *г*, т. кип. 150°/0,1 *мм*. 2 *г* IV, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают ~12 час. и нагревают 30 мин., получают ацетилтетрагидроцитизин (V), выход 2,3 *г*, т. кип. 180—190°/0,01 *мм*. 1,6 *г* V, 5 *г* 10%-ного Pd/C нагревают до 260° за 1 час, выдерживают 3,5 часа, продукт р-ции с т. кип. 180—190°/0,01 *мм* омыляют 4 часа конц. HCl, получают 200 *мг* (±)-I, т. пл. 147—147,5° (из ацетона-эф.); пикрат, т. пл. 270° (из воды). 50 *мг* (±)-I в 5 *мл* ацетона смешивают с 60 *мг* (+)-камфорсульфоновой к-ты, получают соль (VI), т. пл. 265—266° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ −40,1° (CH_3OH). VI идентична соли, полученной из I. Из VI получен I. Из маточного р-ра после выделения VI получают соль, т. пл. 265° (из ацетона), $[\alpha]D$ +77° (в CH_3OH). 10 *г* 3,5-*бис*-метоксиметил-2-пиколина (см. сообщение II), 4,2 *г* 40%-ного CH_2O (нагревание 2 часа при 130—140°) экстрагируют $CHCl_3$, фракцию с т. кип. 130—140°/0,1 *мм* перегоняют над 200 *мг* KOH, получают 2-винил-3,5-*бис*-метоксиметилпиридин (VII), выход 0,9 *г*, т. кип. 130°/12 *мм*. 0,9 *г* VII, 1,7 *г* малонового эфира, C_2H_5ONa, 1 *мл* спирта, (нагревание 1 час при 100°) получают продукт присоединения (VIII), выход 0,43 *г*, т. кип. 165—175°/0,005 *мм*. 0,43 *г* VIII в 6 *мл* диоксана гидрируют с 250 *мг* скелетного Ni при 185° и 200 *ат*, получают III, выход 0,25 *г*. 5,6 *г* 3,7,9-трикарбометоксихинолизона-4 в 50 *мл* диоксана гидрируют с 2,5 *г* скелетного Ni при 200° и 200 *ат*, получают 7,9-дикарбометоксихинолизидон-4, выход 1,3 *г*, т. кип. 165—180°/0,1 *мм*. 50 *г* диметилового эфира диникотиновой к-ты нагревают до 150° и прибавляют по каплям в течение часа 55 *г* $[CH_3OCO(CH_2)_3CO]_2O$ в 50 *мл* эфира, нагревают 2 часа при 150—160°, получают 13,5 *г* 2,3,5-$[CH_3COO(CH_2)_3]$ $(CH_3OCO)_2$-C_5H_2N (IX), т. кип. 150—180°/0,01 *мм*. IX гидрируют со скелетным Ni при 210° и 200 *ат*. Получают 7,9-дикарбометоксихинолизодон-4, (X), выход 60%, т. кип. 160—170°/0,01 *мм*. 1,8 *г* X в эфире восстанавливают 1,5 моля $LiAlH_4$, получают 7,9-бисоксиметилхинолизидон-4. 80 *мг* IV в 10 *мл* тетрагидрофурана и 100 *мг* $LiAlH_4$ нагревают 2 часа, получают тетрагидродезоксицитизин (XI), выход 44 *мг*, т. кип. 90—95°/0,01 *мм*. 600 *мг* X восстанавливают 500 *мг* Li Al H_4 в тетрагидрофуране, получают 7,9-бисоксиметилхинолизидин, выход 390 *мг*, из которого обработкой HBr и последующей конденсацией с NH_3 получают 88 *мг* XI. Ю. Малина

15502. Полный синтез кислородсодержащих тетрациклических лупиновых алкалоидов. Тамелен, Баран (Total synthesis of oxygenated tetracyclic lupin alkaloids. Tamelen Eugen E. van, Baran John S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2913—2914 (англ.).

Осуществлен синтез нескольких лупиновых алкалоидов из группы кислородсодержащих тетрациклич. оснований. Нагреванием водно-спирт. р-ра 2-(α-пиридил)-аллилмалоновой к-ты и Δ^1-пиперидеина получают в результате р-ции Манниха, сопровождаемой декарбоксилированием и циклизацией, 3-α-пиридилхинолизидин-1-карбоновую к-ту (I). Этиловый эфир I (Ia), т. кип 155—167°/0,4 *мм*. Ia эпимеризуют (этилат Na, абс. сп.), полученное соединение восстанавливают $LiAlH_4$, выделяют карбинол (II), т. кип. 180—187°/ 0,3 *мм*. II превращают в бромид действием 48%-ной HBr, при последующей циклизации в бензоле получают четвертичный бромид (III), т. пл. 214—216°. III окисляют щел. солью железосинеродистой к-ты до пиридона (IV), т. кип. 170—176°/0,1 *мм*; перхлорат, т. пл. 315°. ИК-спектр IV идентичен спектру *l*-анагирина и следовательно IV является *dl*-анагирином. Дегидрированием IV $(CH_3COO)_2Hg$ и последующим каталитич. восстановлением (6%-ный $Pd/SrCO_3$) его эпимеризуют в *dl*-термопсин, идентичный полученному при смешении равных кол-в *d*- и *l*-термопсинов. ИК-спектры их совпадают. Ю. Малина

15503. Ненасыщенные амины. IV. Строение и реакции дегидроспартеинов и их солей. Леонард, Томас, Гаш (Unsaturated amines. IV. Structures and reactions of the dehydrosparteines and their salt. Leonard Nelson J., Thomas Paul D., Gash Virgil W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1552—1558 (англ.)

Установлено, что при дегидрировании (—)-спартеина (I) $Hg(CH_3COO)_2$ образуется (—)-Δ^5-дегидроспартеин (II) и (—)-$\Delta^{5,11}$-дидегидроспартеин (III). Соли этих в-в, II-моноперхлорат (IV) и III-диперхлорат (V), характеризуются присутствием катионов $\Delta^{1(6)}$-дегидроспартеиния и $\Delta^{1(6),11(16)}$-дегидроспартеиния. Наличие групп $C = C - N <$ во II и III и $C = N^{\oplus} <$ в IV и V

подтверждается исследованием ИК-спектров, возрастающей силой основности в ряду I → II → III и р-циями этих в-в: $LiAlH_4$ не восстанавливает II и III, но бисульфат $\Delta^{1(6)}$-дегидроспартеиния (VI) с $NaBH_4$ дает I и восстанавливается по Клемменсену; II и III не реагируют с KCN, IV и V образуют с высоким выходом 6-циан- и 6,11-дицианспартеины (VII) и (VIII). Р-ции IV с реактивами Гриньяра приводят к 6-алкил- и арилспартеинам, но II не реагирует с CH_3MgJ. Образование III при дегидрировании I и *l*-α-изоспартеина (IX) (РЖХим, 1955, 23845) и II из I и (*d*- или *l*?)-β-изоспартеина также доказывает Δ^5 и $\Delta^{5,11}$ в II и III. Двойная связь, стоящая в α,β-положении к N, не может находиться в ядрах *B* и *C* из-за пространственных препятствий; ядро *D* исключается на том основании, что в III содержится эта двойная связь и еще связь при $C_{(11)}$ в кольце *D*. Возможность $\Delta^{1(2)}$ в IV (и Δ^2 во II) исключается тем, что *dl*-IV образует с CH_3MgJ *dl*-метилспартеин (X), не идентичный *dl*-2-метилспартеину. Предположение о дегидрировании *d*-лупанина $Hg(CH_3COO)_2$ до Δ^{11}-дегидролупанина (Marion, Leonard, Canad. J. Chem., 1951, **29**, 355) подтверждается отрицательным результатом подобного опыта с 4-кетохинолизидином. IX при дегидрировании образует $\Delta^{11(16)}$-дегидроспартеин (XI). I (из 56 *г* пентагидрата I-сульфата) в 400 *мл* 5%-ной CH_3COOH, 169 *г* $Hg(CH_3COO)_2$, перемешивание 24 часа; при 25°, после удаления $Hg(CH_3COO)_2$ и Hg^{2+} (H_2S — газ) добавили 26 *г* 36 н. H_2SO_4, упарили до 100 *мл*, подщелочили KOH, II извлекли эфиром, эфирный р-р упарили, добавили 75 *мл* безводн. спирта, 72%-ную $HClO_4$ до слабокислой р-ции и конц. NH_4OH до pH 8, выход IV 14 *г*, т. пл. 160—161° (разл.; из безводн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ 52 ± 1° (*c* 6,1; хлф.); II-диперхлорат, т. пл. 239—240° (разл.; из воды). 4,75 *г* VI в 20 *мл* 12 н. HCl восстановили Zn-амальгамой (из 18 *г* Zn и 2 *г* $HgCl_2$), нагревали 12 час., добавляя по 5 *мл* HCl через каждые 3 часа, выход I 84%, при восстановлении $NaBH_4$ выход I 80%. V получили в спирт. р-ре из III и 72%-ной $HClO_4$; V, т. пл. 270° (разл.; из воды + $HClO_4$); III (из V), т. пл. 105—107°, $[\alpha]^{25}D$ —698° (*c* 1,96; бзл.), 6,58 *г* II с 2 *г* 98—100%-ной HCOOH при 60° в атмосфере N_2, 0,87 *г* III с 0,74 *г* HCOOH восстановили соответственно до I (выход 75%) и IX. Из 2,9 *г* IX в 35 *мл* 5%-ной CH_3COOH и 15,3 *г* $Hg(CH_3COO)_2$ (25°; 5 час.) получили XI, выделен в виде диперхлората, выход 32%, т. пл. 275—276° (разл.; из воды); моноперхлорат, т. пл. 128° (из сп.-эф.), $[\alpha]D$ 33 ± 0,5° (*c* 6,38; хлф.). 1,31 *г* *dl*-I (из 1,90 *г* моноперхлората) в 15 *мл* CH_3COOH, 25 *г* $Hg(CH_3COO)_2$ (перемешивание 24 часа при 25°) дают *dl*-IV в виде перхлората, выход 19%, т. пл. 138—139° (разл.; из сп.-эф.). 2,5 *г* IV в 30 *мл* CH_3OH кипятили с 0,7 *г* KCN 30 мин., выход VII 88%, т. пл. 78° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —19,4 ± 1° (*c* 7,73; безводн. CH_3OH); перхлорат, т. пл. 196—197° (разл.; из CH_3OH); йодгидрат, т. пл. 201° (разл.; безводн. сп.). Из 5 *г* V и 2,2 *г* KCN в 60 *мл* CH_3OH получили VIII, выход 91%, т. пл. 165—166° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —65,8 ± 1° (*c* 5,88; хлф.). Из 5,5 *г* IV и CH_3MgJ (из 1 *г* Mg и 5,8 *г* CH_3J) в 50 *мл* безводн. эфира, 2 часа кипения получили 6-метил-I, выход 87%, т. пл. 80—81° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ — 12,5 ± 0,8° (*c* 7,58; сп.); перхлорат, т. пл. 207—208° (разл.); йодгидрат, т. пл. 246—247° (из сп.-эф.). Таким же способом получены (перечисляются название в-ва, выход в %, т. пл. в °C, т. кип. в °C / *мм*, $[\alpha]^{20-25°}D$ в°, т. пл. в °C перхлората, йодгидрата, бромгидрата): (—)-6-этилспартеин, 65, 61—63, 105/0,5, —16,2 ± 1 (*c* 7,22; сп.), 187,5, 263—264, —; (—)-6-*н*-пропилспартеин, 56, —, 95/0,4, —19,2 ± 0,8 (*c* 7,05; сп.), 160—161, 243—244,—; (—)-6-*н*-бутилспартеин, 65, —, 93/0,3, —, 153, 258, —; (+)-6-бензилспартеин, 66, 115, —, 30,6 ± 1 (*c* 3,51; сп.), 265, —, 280; (+)-6-(*п*-метоксибензил)-спартеин, 74, —, —, —, 234—235, —, 300. Из 0,223 *г* *dl*-IV, CH_3MgJ (из 48 *мг* Mg и 285 *мг* CH_3OH) в 20 *мл* безводн. эфира приготовили *dl*-6-метил-I; дипикрат, т. пл. 226—227° (разл.; из ацетона-CH_3OH, 2 : 1); дихлораурат гидрат, т. пл. 170° (разл.; из 18%-ной HCl), безводный аморфен, т. пл. 159° (разл.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 58074. А. Беликов

15504. Изотебаин. Синтез 2,3,6-триметоксиапорфина. Бентли, Блус (Isothebaine: The synthesis of 2,3,6-trimethoxyaporphine. Bentley K. W., Blues E. T.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1732—1733 (англ.)

Изотебаин (I), обнаруженный в *Papaver orientale*, рассматривался как 4-окси-3,5-диметоксиапорфин. Для выяснения строения I синтезирован 2,3,6-триметоксиапорфин (II). Конденсацией 4,5-диметокси-2-нитрофенилацетилхлорида (III) с 2-*м*-метоксифенилэтиламином (IV) и последующей дегидратацией 1-(4,5-диметокси-2-нитрофенилацетил)-2-*м*-метоксифенилэтиламина (V) получают 1-(4,5-диметокси-2-нитробензил)-3,4-дигидро-6-метоксиизохинолин (VI). Йодметилат VI переводят в 1-(2-амино-4,5-диметоксибензил)-1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-2-метилизохинолин (VII), который при диазотировании и последующей обработке Zn-пылью образует II. УФ-спектры I и II не идентичны. 25 *г* PCl_5 медленно прибавляют к суспензии 13,1 *г* 4,5-диметокси-2-нитрофенилуксусной к-ты в 80 *мл* сухого $CHCl_3$, полученный р-р хлорида медленно прибавляют при перемешивании и охлаждении льдом к смеси 12 *г* IV, 50 *мл* $CHCl_3$ и 600 *мл* 0,7 н. р-ра NaOH. Через 20 мин. $CHCl_3$-слой отделяют, водн. слой экстрагируют $CHCl_3$, экстракт соединяют с $CHCl_3$-слоем, промывают разб. к-той, р-ром Na_2CO_3, водой, сушат $MgSO_4$. Получают V, выход 17,5 *г*, т. пл. 156° (из сп.). 10 *г* V, 12 *г* PCl_5 в 80 *мл* $CHCl_3$ выдерживают при 15° 3 суток, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в кипящей воде, осадок, полученный при охлаждении, растворяют в горячей воде и разлагают р-ром NH_3. Получают VI, выход 7,5 *г*, т. пл. 172°; йодметилат, т. пл. 182° (из сп.). 25 *г* Zn-пыли прибавляют при перемешивании к суспензии 3,5 *г* йодметилата VI в 80 *мл* конц. HCl и 35 *мл* воды при 80—90°. Р-р фильтруют, подщелачивают р-ром NH_3, экстрагируют эфиром, получают VII, дихлоргидрат, т. пл. 240° (из сп). 1,94 *г* дихлоргидрата VII в 10 *мл* CH_3OH и 10 *мл* 2 н. H_2SO_4 диазотируют водн. р-ром $NaNO_2$, смесь выдерживают 2 часа при 10—15°, прибавляют 3 *мл* конц. HCl и 5 *г* Zn-пыли, кипятят 1 час, фильтруют, подщелачивают р-ром NaOH, экстрагируют эфиром. Получают II; перхлорат, т. пл. 213° (из 50%-ного сп.); йодметилат, т. пл. 207° (из водн. сп.). Ю. Малина.

15505. Изучение алкалоидов. XIV. Структура кактусового алкалоида пилоцереина. Дьерасси, Фигдор, Боббитт, Маркли (Alkaloid studies. XIV. The structure of the cactus alkaloid pilocereine Djerassi Carl, Figdor S. R., Bobbitt J. M., Markley F. X.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15 3861—3862 (англ.)

На основании анализа литературных данных и работ авторов для алкалоида пилоцерина предложена ф-ла (I) Е. Цветков

15506. **Алкалоиды кураре. Каррер** (Curare alkaloids. Karrer P.), Nature, 1955, **176**, № 4476, 277—280 (англ.)

Обзор, главным образом по работам автора и его школы. Библ. 17 назв. Н. Швецов

15507. **Полный синтез нордегидро-α-матринидина (4, 5, 6, 8, 9, 10- гексагидропиридо-(3,4,5-i, j)-хинолизина). Цуда, Окуда, Саэки, Имура, Сато, Мисима** (The total synthesis of nordehydro-α-matrinidine (4,5,6,8,9,10 - hexahydropyrido - (3,4,5-i,j) quinolizine). Tsuda Kyosuke, Okuda Shigenobu, Saeki Seitaro, Imura Shinichi, Sato Yoshinobu, Mishima Hiroshi), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 598, (англ.)

Синтезирован 4,5,6,8,9,10-гексагидропиридо-(3,4,5-i,j)-хинолизин (I), который, как найдено непосредственным сравнением, идентичен нордегидро-α-матринидину, полученному деметилированием дегидро-α-матринидина—продукта дистилляции матрина в присутствии натронной извести. При кипячении 1-метил-3,5-дикарб-(этокси-3,5-*бис*.(β-этоксикарбонилэтил)-пиперидона-4(II) $R'=C_2H_5, R''=COOC_2H_5$) (полученного конденсацией)

тетраэтилового эфира 4-оксо-1,3,5,7-гептантетракарбоновой к-ты (Leonard, Goode, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5404). CH_2O и $CH_3NH_2 \cdot HCl$) с разб. HCl получали хлоргидрат к-ты (II, $R'=R''=H$), выход 90%, т. пл. 187—189°. К-ту далее этерифицировали до II ($R'=C_2H_5, R''=H$), т. кип. 150—153°/0,1 *мм*, т. пл. 45—46°. Эфир обрабатывали водн. аммиаком, аммиак отгоняли в вакууме, а сырой амид (III), полученный перегонкой при 120—140°, гидрировали в диоксане с окисным меднохромовым катализатором при 250° и 255 *ат* до N-метилгексагидро-I(IV), т. кип. 70/0,01 *мм*, т. пл. 40—42°; моногидрат, т. пл. 74—75°. Обработкой IV BrCN получалиN-цианид, т. пл. 51—53°, который нагреванием с 20%-ной HCl переводили во вторичный амин (V), т. пл. 46—50°; *n*-нитробензоат, т. пл. 116°. V затем дегидрировали при нагревании с 40%-ным Pd/асбестом и получали **I**, т. кип. 140—160° (т-ра бани), т. пл. 62—66°; пикрат, т. пл. 222—223°; бромгидрат, т. пл. 275°; $\nu_{макс}$(свободное основание): 1588, 1516 $см^{-1}$ (пиридиновое кольцо): 1212, 1143 $см^{-1}$ (пергидрохинолизин-N). В. Быховский

15508. **Конфигурация природного (+)-лауданозина и родственных ему алкалоидов, производных тетрагидроизохинолина, апорфина и тетрагидробербернна. Корроди, Хардеггер** (Die Konfiguration des natürlichen (+)-Laudanosins sowie verwandter Tetrahydro-isochinolin-, Aporphin- und Tetrahydro-berberin-Alkaloide. Corrodi H., Hardegger E.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 889—897 (нем.)

Полученный из папаверина (I) D, L-N-норлауданозин (тетрагидропапаверин) (II) разделен на оптич. антиподы; при восстановительном метилировании (—)-II получают природный (+)-лауданозин (III), тогда как озонирование и действие надмуравьиной к-ты приводит к производному L-аспарагиновой к-ты. Это доказывает конфигурацию III и других алкалоидов ряда тетрагидроизохинолина, апорфина и тетрагидроберберина, выведенную раньше только на основе правила Клафа (Cloug). 357 *мг* DL-III растворяют в 20 *мл* эфира, прибавляют 106 *мг* BrCN, через 12 час. (~20°) выпадают кристаллы N-метил-N-циан-2-β-этиламино-4,5,3',4'-тетраметоксистильбена, т. пл. 103° (из атилацетата). 20 *г* I растворяют в 600 *мл* 33%-ной H_2SO_4, восстанавливают электролитич. на Pb-катоде при 0,11 *а/см²* 6 час., подщелачивают конц. р-ром NaOH, извлекают эфиром; полученные 16 *г* масла растворяют в 100 *мл* 4 н. HCl и прибавляют KJ, выделяют йодгидрат II, переводят через основание в хлоргидрат, т. пл. 216° (из CH_3OH-этилацетата); II-масло, т. кип. 210° в высоком вакууме. 4,2 *г* II и 2,1 *г* (—)-N-ацетил-L-лейцина растворяют в 30 *мл* CH_3OH и осаждают 30 *мл* эфира, через 12 час. кристаллы отделяют, выход (—)-тетрагидропапаверин-N-ацетил-L-лейцината (IV) 2,1 *г*, т. пл. 168°, $[\alpha]D+14°$ (*с* 1; сп). Из 2,1 *г* IV выделяют (—)-II, масло $[\alpha]D-13,3°$ (*с* 1; сп.), —21° (*с* 1; хлф.); хлоргидрат, т. пл. 167° (из CH_3OH), $[\alpha]D+38°$ (*с* 1; вода). Маточный р-р от выделения IV подщелачивают и извлекают эфиром; остаток после удаления эфира растворяют в CH_3OH, прибавляют ди-*n*-толуил-L-винную к-ту и разбавляют эфиром; выпавший (+)-тетрагидропапаверин-ди-*n*-толуил-L-тартрат очищают повторным растворением в CH_3OH-эф., $[\alpha]D+43°$ (*с* 1; сп.). Из соли выделяют (+)-II, масло, $[\alpha]D+13,3°$ (*с* 1; сп.), +21° (*с* 1; хлф.). Из II с (+)-*трео*-N-ацетил-β-фенил-L-серином выделяют (—)-тетрагидропапаверин-N-ацетил-*трео*-β-фенил-L-серинат, кристаллизуют из CH_3OH-ацетона, $[\alpha]D+45°$ (*с* 1; сп.). 200 *мг* (—)-III, 5 *мл* CH_3OH, 1 *мл* CH_3J, 2 часа кипения, йодметилат, (—)-III, т. пл. 217—221°, $[\alpha]D-120°$ (*с* 1; сп.). 0,42 *г* (—)-II, 20 *мл* ацетона, 2 *мл* CH_3J, 1 *г* K_2CO_3, 2 часа кипения, получают йодметилат III, т. пл. 218—211° (из CH_3OH), $[\alpha]D+120°$ (*с* 1; сп.). 0,5 *г* хлоргидрата (—)-II с 4 *мл* воды нагревают на водяной бане 15 мин., прибавляют 1 *мл* 35%-ного р-ра HCHO и еще нагревают 15 мин., по охлаждении выделяют хлоргидрат (—)-норкоралидина, т. пл. 230° (разл., из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]D-227°$ (*с* 1; сп.) основание, т. пл. 177° (из CH_3OH), $[\alpha]D-227°$ (*с* 1-хлф.). Через 1 *г* (—)-II в 50 *мл* $CHCl_3=CH_3OH$ (10:1) пропускают 8 час. 4%-ный O_3 (300 *мл/мин.*), к смеси прибавляют 7 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 7 *мл* HCOOH и нагревают 2 часа, взбалтывают с водой, водн. экстракт нагревают со следами коллоидальной Pt, для разложения надмуравьиной к-ты, выпаривают, к сухому остатку прибавляют воду; получают N-β-карбоксиэтил-L-аспарагиновую к-ту, идентичную с синтетич. к-той, т. пл. 207° (из водн. сп.), $[\alpha]D+17,3°$ (*с* 1; 1 н. HCl); из маточного р-ра выделяют в-во с т. пл. 182°, $[\alpha]D+73°$ (*с* 1; 1 н. HCl). К. Уткина

15509. **Положение гидроксильных групп в ликорине. Такаги, Тейлор, Уео, Ядзима** (The site of the hydroxyl groups in lycorine. Takagi S., Taylor W. I., Uyeo S., Yajima H.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 4003—4007 (англ.)

Подтверждается присутствие двувторичной гликолевой системы в кольце *С* ликорина (I). В-во (II) из диальдегида (III), образовавшегося при окислении HJO_4 дигидроликоринона (IV), также и кетолактам (V), полученный из диацетил-ω-бром-N-циандигидро-*секо*-ликорина (VI) являются производными 4-ацилизокарбостирила, их УФ-спектры (приведены кривые) сходны со спектрами 6,7-метилендиоксиизокарбостирила. При гидролизе VI получены ангидросоединения (VII) и (VIII), для образования которых необходимо расположение OH и этиленового остатка по одну сторону кольца *С* в VI, а кольца *В* и *С* должны быть сочленены в *цис*-положении, так как в случае *транс*-сочленения их и *э*-положения OH-групп дигидроликорин имел бы необычную для октагидроиндолов *транс*-конфигурацию *С* и

D. 0,3 *г* IV в 60 *мл* 20%-ной CH_3COOH окисляли 60 *мл* 0,1 *M* HJO_4 (40—50°; 5 час.), III извлекали этилацетатом, выход 32 *мг*, т. пл. 212° (разл.; из CH_3OH), [α]*D* +101° (*c* 0,4; сп.); диоксим, т пл. 252—253° (разл.; из сп.). Из 32 *мг* III, 0,3 *мл* $(CH_2SH)_2$ и 0,2 *мл* эфирного р-ра BF_3 (10 мин. нагревания; добавили CH_3OH) получили 35 *мл* *бис*-этилендитиокеталя $C_{20}H_{21}O_3NS_4$, т. пл. 255° (из сп.). 50 *мг* бисдитиокеталя и 7 *г* скелетного Ni, 100 *мл* безводн. CH_3OH, 8 час. кипения; выход II 29 *мг*, т. пл. 153—154° (из ацетона, [α]*D* + 11,1° (*c* 2,0; сп.). VI получили при кипячении р-ра равных кол-в диацетилдигидроликорина и BrCN в безводн. C_6H_6, т. пл. 177—178°, [α]*D* —71,6° (*c* 0,6; хлф.). 0,5 *г* VI омыляли р-ром 1,3 *г* KOH в 25 *мл* безводн. спирта (18°; 4 часа), пропускали CO_2, отделяли K_2CO_3, упаривали; $CHCl_3$-р-р остатка, промывали разб. HCl. Из водн. р-ра выделена фракция **а**, из хлороформного—**б**. Из **б** получен VII, выход 180 *мг*, т. пл. 215—217° (из сп.), [α] *D* —197° (*c* 0,5; хлф.).

II, III; V; VI-XII

II R=CH_3; III R=CHO; VI R=R′=$OCOCH_3$, R″=CH_2CH_2Br, X=NCN; VII R=OH, R′+R″=—OCH_2CH_2—, X=NCN; VIII R=OH, R′+R″=—OCH_2CH_2—, X=NH; IX R=R′=OH, R″=$CH_2CH_2OC_2H_5$, X=NCN; X R=R′=OH, R″=$CH_2CH_2OC_2H_5$, X=NH; XI R=OH, R′+R″=—OCH_2CH_2—, X=N в кольце *B* двойная связь; XII R=OH, R′+R″=—OCH_2CH_2—, X=NC(—NH)OC_2H_5.

Из маточного р-ра после кристаллизации VII выделили еще 20 *мг* VII и 25 *мг* (IX), т. пл. 187—188° (из сп.), [α]*D* —174° (*c* 0,7; хлф.). 100 *мг* IX кипятили с 5 *мл* 30%-ной H_2SO_4 1 час, из разб. водой кислого р-ра извлекли $CHCl_3$ 10 *мг* IX, после подщелачивания — 30 *мг* (X), т. пл. 167—168° (из этилметилкетона), [α] *D* —168° (*c* 0,5 хлф.). Фракцию **а** хроматографировали на Al_2O_3 из C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 16), получили (XI) и (XII) $C_{19}H_{24}O_5N_2$, т. пл. 156—158°, [α] *D* — 89,8° (*c* 0,6; хлф.), 100 *мг* VII, 5 *мл* 30%-ной H_2SO_4, 1,5 часа кипения, получено VIII, т. пл. 198°, [α] *D* —181° (*c* 0,5; хлф.). Из XII аналогично получено VIII, выход 60%. Повторное выпаривание досуха р-ра VIII в $CHCl_3$ привело к XI, т. пл. 226°, [α] *D* —81° (*c* 0,3; хлф.); УФ-спектр подобен спектру 3,4-дигидроизохинолина. Обрабатывали 200 *мг* VII со спирт. р-ром KOH (2 часа), выход XII 140 *мг*. 280 *мг* VII окислили CrO_3, получен V, выход 28 *мг*. А. Беликов

15510. Алкалоиды *Zygadenus*. **IV. Активные вещества зигаденуса ядовитого Эфиры гермина. Купчан, Деливала** (Zygadenus alkaloids. IV. Active principles of *Zygadenus venenosus*. Germine esters. Kupchan S. Marris, Deliwala C. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 21, 5545—5547 (англ.)

Описано выделение гипотензивных эфиров гермина (I) из *Z. venenosus*: неогермитрина (II), гермидина (III), протовератридина (IV) и нового диэфира, изомерного III, названного неогермидином (V), а также идентификация V. Алкалоиды, извлеченные ранее $CHCl_3$ из 23 *кг* *Z. venenosus* (см. сообщение III РЖХим, 1953, 6534), фракционировали методом противоточного распределения между C_6H_6 и *M*/15 фосфатным буфером при pH 7,1. После упаривания в вакууме соединенных фракций 4—8, близких по ИК-спектру получена «органофильная» фракция (ОФ). Близкие по ИК-спектру фракции 0—3 подщелачивали 10%-ным NaOH, извлекали $CHCl_3$ и упаривали в вакууме, получена «гидрофильная» фракция (ГФ). ОФ и ГФ далее получали более простым путем, пользуясь 5 воронками. ОФ разделили сначала методом противоточного распределения между C_6H_6 и 2 *M* ацетатным буфером при pH 5,5. Из фракций 12—18 кристаллизацией из эфира выделено в-во $C_{36}H_{55}O_{11}N$, т. пл. 236—237° (разл.; из водн. ацетона), [α][25] *D* —78° (*c* 1,73; C_5H_5N), идентифицированное с II, выделенным ранее из *Veratrum viride*. Фракции 3—5 хроматографировали в р-ре $CHCl_3$ на Al_2O_3, промытом H_2SO_4; получено в-во $C_{34}H_{53}O_{10}N$, т. пл. 243—245° (разл.; из этилацетата-эф.), [α][25]*D* — 11° (*c* 2,00; C_5H_5N) идентифицировало с III из *V. viride*. Дает низкоплавящуюся форму с т. пл. 205—206° (разл.; из сп.-H_2O). В дальнейшем по аналогии с разделением полиэфиров гермина из *V. album* р-ры ОФ и ГФ в $CHCl_3$ хроматографировали на Al_2O_3, промытом H_2SO_4. При этом из ОФ выделены II и III, а из ГФ — V, $C_{34}H_{53}O_{10}N$, т. пл. 221—223° (разл., из бзл.), [α][22] *D* —60° (*c* 2,0; C_5H_5N), [α][22]*D* —25° (*c* 2,0; хлф.); тиоцианат V, т. пл. 247—249° (разл., из ацетона). V гидролизовали щелочью в водн. CH_3OH в условиях гидролиза III (Fried J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4621). Получен аминоспирт, т. пл. 220—225° (разл., из CH_3OH), смокает при 155—165°. По ИК-спектру идентичен с I. Полученные после гидролиза к-ты выделены в виде *n*-фенациловых эфиров и разделены хроматографированием на эфир α-метилмасляной к-ты (VI) (т. пл. 72—73°) и эфир уксусной к-ты (т. пл. 109—110°). Титрование общего кол-ва летучих к-т после гидролиза V *n*-толуолсульфокислотой показало наличие двух эквивалентов к-ты; таким образом V является моноацетатом моно-α-масляного эфира гермина. Ацетилированием V $(CH_3—CO)_2O$ в C_5H_5N получено ацетильное производное, т. пл. 251—253° (разл., из ацетона), [α][22]*D* — 89° (*c* 2,0; C_5H_5N), идентифицированное с моноацетилнеогермитроном (VII). Образование VII также и при ацетилировании II и III (Fried J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3041) показывает, что остаток VI имеет L-конфигурацию и присоединен к I в том же положении, как во II и III. Из оснований, извлеченных $CHCl_3$ из *Z. venenosus*, были выделены по описанному ранее способу (см. РЖХим, 1953, 6534) вератроилзигаденин, ванилоилзигаденин, зигаденин и I. Из нулевой $CHCl_3$-фракции после переосаждения води NH_4OH из горячей разб. спирт. CH_3COOH получено в-во $C_{32}H_{51}O_9N$, т. пл. 272—273° (разл.), [α][22]*D*—9° (*c* 0,76; C_5H_5N.); хлоргидрат, т. пл. 247—250° (разл.), темнеет при 235° подобно хлоргидрату IV, т. пл. 243—245°, который также темнеет (Poethke W., Arch. Pharm., 1937, **275**. 571). Ацетилированием IV $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (15 час., 20°) получен триацетилпротовератридин (VIII), $C_{38}H_{57}O_{12}N$, т. пл. 242—244° (разл., из ацетона-петр. эф.), [α][27] *D* — 84° (*c* 0,94; C_5H_5N). Смешанная проба VIII и VII дает депрессию т. пл. (235—238°). Их ИК-спектры в парафиновом масле несколько отличаются. По-видимому, положение остатка VI в IV отличается от его положения в V, II и III. При фармакологич. испытании V оказывает действие на кровообращение у кошки и на мускулы лягушки, подобное III. В. Мерлис

15511. Алкалоиды ***Zygadenus*. V. Активные вещества зигаденуса ядовитого. Зигацин. Капчан, Лави, Зонис. VI. Активные действующие вещества зигаденуса метельчатого. Капчан, Деливала, Зонис** (Zygadenus alkaloids. V. Active principles of *Zygadenus venenosus*. Zygacine. Kupchan S. Morris, Lavie David, Zonis Richard D. VI. Active principles of *Zygadenus paniculatus*. Kupchan S. Morris, Deliwala C. V., Zonis Richard D), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 3, 689—691, 755 (англ.)

V. Из зигаденуса ядовитого получен новый алкалоид зигацин $C_{29}H_{45}O_8N$ (I), который представляет собой моноацетат (эфир) аминоспирта зигаденина (II). I получен в виде аморфного порошка путем хроматографич. разделения на Al_2O_3, промытой H_2SO_4, суммы алкалоидов, выделенной из зигаденуса ядовитого. Сперва $CHCl_3$

элюировалась, как ранее сообщалось (см. пред. реф.) фракция неогермидина. Однако, большая половина алкалоидов оставалась на колонке и элюировалась $CHCl_3$ с примесью все возрастающего кол-ва CH_3OH: 2—5—7—10%. Все эти фракции элюатов содержат I. При действии на I HJ в ацетоне получен йодгидрат ацетонидного производного I (III) $C_{32}H_{49}O_8N \cdot HJ$, т. пл. 270—271° (разл.). При обработке йодгидрата III разб. р-ром NH_3 освобождалось основание III, т. пл. 253—255°, $[\alpha]^{23}D + 2°$ (*c* 1,41; хлф). Воздействием на него разб. HCl получен кристаллич. I. Кристаллич. зигацин охарактеризован по полученным производным. При метанолизе I получен II и CH_3COOH, что свидетельствует о его эфирном характере. Ацетилированием I и II $(CH_3CO)_2O$ при нагревании получен триацетат II с т. пл. 271—273°, $[\alpha]^{26} D -28°$ (*c* 2; хлф.). Обработкой I, II или триацетата II $(CH_3CO)_2O$ и пиридином при нагревании получен тетраацетат II $C_{27}H_{39}O_7N(COCH_3)_4$, т. пл. 207—209° (разл.), $[\alpha]^{23} D -24°$ (*c* 1,7; хлф.). Фармакологич. действие I отличается по некоторым показателям от действия вератроил-II, в частности в том, что он менее энергично вызывает ослабление дыхания и частоты сердечной деятельности и не снижает кровяное давление. Действие на изолированные мускулы лягушки выражается в замедлении расслабления после судорог аналогично вератрину. В то время, как I равен по силе действия вератроил-II. его вератринный эффект значительно менее продолжителен.

VI. Описано изолирование ряда эфирообразных алкалоидов из зигаденуса метельчатого; из стеблей и цветов этого растения получен хлороформный экстракт из него сырая сумма алкалоидов по способу, описанному для зигаденуса ядовитого (Kupchan S., Doliwala C., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2382; РЖХим, 1953, 6534), выход ~0,8% от веса сухого растения. Сырая сумма алкалоидов (8 *г*) была подвергнута фракционному 8-тарелочному противоточному распределению между C_6H_6 и фосфатным буфером с pH 7,1. Кристаллизация из ацетона продукта, возвращенного из тарелок 6—8, дала вератроилзигаденин. Последний был очищен переосаждением из горячего разведенного спирт. р-ра CH_3COOH с помощью водн. р-ра NH_3, получено 1,1 *г* алкалоида с т. пл. 267—269° (разл.). Кристаллизация из ацетона продукта, возвращенного из тарелок 4,5, дала ванилоилзагаденин. Перекристаллизацией из спирта получено 0,32 *г* алкалоида с т. пл. 257—259°. Фильтраты после удаления кристаллич. продуктов из тарелок 4—8 были собраны и упарены под вакуумом досуха. Сухой остаток растворен в $CHCl_3$, хроматографирован на Al_2O_3, промытой H_2SO_4. Из элюатов получено кристаллизацией из эфира-петр. эфира 0,065 *г* неогермитрина с т. пл. 235—237° (разл.). Продукт, возвращенный с тарелок 0—3, растворен в $CHCl_3$ и хроматографирован на Al_2O_3. Первым элюирован $CHCl_3$ неогермидин (0,07 *г*) с т. пл. 220—222°. Следующие фракции хлороформных элюатов дали эфир гермин. Затем $CHCl_3$ с постепенно увеличивающейся (до 10%) примесью CH_3OH элюировали I. Остаток после удаления р-рителя из объединенных хлороформно-метанольных элюатов был растворен в 20 *мл* ацетона и обработан 1 *мл* HJ, получено 1,5 *г* соли с т. пл. 267—269° (разл.). Соль превращена в I, как описано ранее (см. сообщение V). М. Тропп

15512. О строении оснований Манниха из 7-ацетонилтеофилина. Шпигельберг, Дёбель (Über die Struktur der Mannich-Basen des 7-Acetonyl-theophyllins. Spiegelberg Hans, Doebel Karl), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 283—290 (нем.)

7-ацетонилтеофиллин (I) при взаимодействии с CH_2O и вторичными аминами образует две серии оснований Манниха, в зависимости от условий р-ции. Определено строение образующихся оснований. 236,24 *г* I, 30 *г* параформальдегида, 126,6 *г* хлоргидрата пиперидина, 500 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 15 *г* $AlCl_3$ нагревают при 85—90° 14 час., получают хлоргидрат 1,3-диметил-7-[4'-(N-пиперидино)-бутанон (2')-ил-(1')]-ксантина (II), т. пл. 195—197° (из CH_3OH); основание, т. пл. 106—108° (из эф.-петр. эф.). 50 *г* I, 21 *мл* пиперидина, 21 *мл* 38%-ного CH_2O, 200 *мл* H_2O и 500 *мл* $CHCl_3$ сильно взбалтывают 1 час, получают 1,3-диметил-7-[1'-(N-пиперидино)-бутанон-(3')-ил-(2')]-ксантин (III); хлоргидрат, т. пл. 120° (разл.). При восстановлении CO-групп в II и III до OH и дальнейшем замещении последовательно на Cl и H были получены соответственно 1,3-диметил-7-(ω-пиперидинобутил)-ксантин (IV) и 1,3-диметил-7-[1'-пиперидино)-бутил-2']-ксантин (V). 10 *г* II в 60 *мл* воды гидрируют с Pt из 0,65 *г* PtO_2; получают 1,3-диметил-7-[4'-(N-пиперидино)-2'-оксибутил-(1')]-ксантин, т. пл. 94—96° (из эф.); хлоргидрат (VI), т. пл. 246—247° (из CH_3OH). Из III получают соответственно 1,3-диметил-7-[1'-(N-пиперидино)-3'-оксибутил-(2')]-ксантин, т. пл. 98—102° (из эф.); хлоргидрат (VII), т. пл. 218—225°) (разл. из сп.). К 10,8 *г* VI (или 11,3 *г* VII) прибавляют 50 *мл* $SOCl_2$, нагревают при 50°, 1 час; выход 12,2 *г* масловидного хлорида (VIII) или 12,0 *г* хлорида (IX), т. пл. 136—138° (из CH_3OH). 11,25 *г* VIII (или 8,5 *г* IX) в 50 *мл* CH_3OH и 4 *г* CH_3COOK гидрируют при 100°, 30 *ат* над Pt/C, получают 9,45 *г* IV (или V). IV, т. пл. 70—71° (из высококипящего петр. эф.); хлоргидрат, т. пл.241—243°(из сп.). V-маслообразное в-во хлоргидрат, т. пл. 255—258° (из сп.). К р-ру 50 *г* $ClCH_2(CH_2)_2$-CH_2OH в 100 *мл* эфира прибавляют эфир. р-р 39 *г* дигидропирана (при 0°), 5 капель $POCl_3$, оставляют на 4 часа при 20°, промывают 3 н. NaOH, получают 2-(ω-хлорбутилокси)-пиран (X), выход 80%, т. кип. 114—116°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4589. Кипятят 3,5 дня 19 *г* X, 20 *г* теофиллината Na в 50 *мл* воды, упаривают в вакууме, растворяют в 100 *мл* спирта, кипятят 3 часа с 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, получают 8 *г* 7-(ω-оксибутил)-теофиллина (XI), т. пл. 106—108° (из этилацетата). 1,8 *г* XI в 20 *мл* C_6H_6 кипятят ~16 час. с 1 *мл* PBr_3, получают 7-(ω-бром-бутил)-теофиллин (XII), выход 1,3 *г*, т. пл. 88—89° (из эф. -петр. эф.). Нагревают 1,27 *г* XII, 10 *мл* пиперидина (кипятят 48 час.), получают IV. Из 5 *г* 8-пиперидинометилтеофиллина, 2,55 *г* триэтиламина, 30 *мл* абс. спирта и 1,7 *г* хлорацетона в автоклаве (100°, 4 часа) получают 1,3-диметил-7-ацетонил-8-пиперидинометилксантин, выход 70%, т. пл. 168—169°.

И. Матвеева

15513. Конденсация альдегидов и кетонов с 8-гидразинокофеином. Клоза (Kondensationen von Aldehyden und Ketonen mit 8-Hydrazino-coffein. Klosa Josef), Arch, Pharmazie, 1956, **289/61**, № 4, 211—217 (нем.)

Основываясь на аналогии в работах с 8-гидразинопурином (см. РЖХим, 1957, 924), автор осуществил ряд конденсаций 8-гидразинокофеина (I) с различными альдегидами и кетонами алифатич., ароматич. и пиридинового ряда. I получен из 8-бромкофеина (II), а II — бромированием кофеина, суспендированного в смеси CCl_4 и $C_6H_5NO_2$ р-ром брома в $C_6H_5NO_2$. Р-р брома приливался по каплям при 100—105° 2 часа. Реакционная масса разбавлялась водой и подвергалась перегонке с паром. Выделен II, выход 85%, т.пл. 205—207° (из сп.). I получен из II нагреванием (1 час) р-ра 10 *г* II и 45 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 100 *мл* спирта на водяной бане с последующим разбавлением 3-кратным объемом воды. Выделяется I, выход 8 *г*, т. пл. 288 — 290° (разл., из лед CH_3COOH). Сответственно строению I в результате конденсации с кетонами следовало ожидать получение триазолов, как это наблюдалось при конденсации 1-гидразинофтальазина с кетонами (Druey J., Ringin B. H., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 201). I обнаруживает особенности, подобно фенилгидразину он восстанавливает фелингову жидкость, его водн.

р-ры на воздухе окрашиваются в синий цвет. С альдегидами ($R'COH$) и кетонами ($R''O$) I дает соответствующие гидразоны общей ф-лы, $RNHN{=}CHR'$ и соответственно $RNHN{=}R''$ (R—здесь и всюду далее остаток кофеина). Конденсация I с альдегидами и кетонами проводилась кипячением (15—30 мин.) р-ра молярных кол-в реагентов в спирте или в 50%-ной лед CH_3COOH. Полученные гидразоны кристаллизуются с избытком р-рителя, удаляемого нагреванием(3 часа)в сушильных патронах. Водн. р-ры кофеин-8-гидразонов (КГ) простейших альдегидов дают мгновенно зеленую окраску с $FeCl_3$, меняющуюся при встряхивании от винно-красной до слабо-желтой. КГ ароматич. альдегидов в воде нерастворимы и не дают окрашивания с $FeCl_3$. Аналогичные соединения пиридинового ряда дают с $FeCl_3$ окрашивание, изменяющееся при встряхивании от грязно-зеленого до глубоко-фиолетового с зеленым оттенком. Получены следующие КГ альдегидов (приведены R и т. пл. в °C): H, 118—120; CH_3, 238—240; C_2H_5, 216—218; C_3H_7, 160—162; $(CH_2)_8$—CH_3, 145—147; C_6H_5, 280 (испр.); $C_6H_4OCH_3$-*n*, 268—270; C_6H_4-(OH)-*n*, 310; $C_6H_3(OCH_3)(OH)$-3,4, 291—293; $C_6H_4NO_2$-*м*, 308, (разл.); $C_5H_4N(3)$, 275; $C_5H_4N(4)$, 285; $C_5H_3N\ CH_3$ (2),285; $C_9H_6N(2)$,290;КГ кетонов (приведены R'' и т. пл. °C): $C(CH_3)_2$, 236—237 (разл.); $C(CH)_3\ (C_2H_5)$, 163—165; $C(CH_3)[(CH_2—CH(CH_3)_2]$, 168—170°; $C(C_2H_5)$-(C_6H_5). 197—199 (покраснение); $C(CH)_3(C_{10}H_7$-α), 249—250; $C(C_6H_5)_2$, 300—302 (начало разложения; т. пл. 340°); $C(CH_3)(CH_2—C_6H_5)$, 140—142; циклогексилиден, 202—204; остаток пропионилантипирина, т. разл. 290°; остаток камфоры, т. пл. 273—275°; $C(CH_3)$-(COOH), 238—240°; $C(CH_3)\ (CH_2\ CH_2COOH)$, 252—254°. С ненасщ. кетонами и альдегидами I образует пиразолины. 1-(кофеин-8)-5-метил-Δ^2-пиразолин (III) получен из 1 *г* I нагреванием с 1,2 *г* $CH_3CH{=}CHCHO$ в 25 *мл* кипящего спирта несколько часов, выход 0,8 *г*, т. пл. 254—256° (из сп.). Конденсация возможна и в лед. CH_3COOH. 1-(кофеин-8)-5-фенил-Δ^2-пиразолин (IV) получен из I и коричного альдегида, как выше, оранжево-желтые кристаллы, т. пл. 263—264° (из сп.); 1-(кофеин-8)-3,5-дифенил-Δ-пиразолин (V) — из I и бензальацетофенона, как выше, т. пл. 221—225° (из лед. CH_3COOH осажден водой). 1-(кофеин-8)-3,5-диметилпиразол (VI) получен из 2 *г* I и 2,1 *г* ацетилацетона в 20 *мл* ред. CH_3COOH, растворим в разб. щелочи, с зеленой окраской, нерастворим в минер. к-тах. При 280° VI буреет, но не плавится до 360°. Полученные в-ва часто обнаруживают особые фармакологич. свойства и могут представить терапевтич. интерес. С. Хитрик

III R'=CH₃, R''=H
IV R'=C₆H₅, R''=H
V R'=R''=C₆H₅
VI R'=R''=CH₃, Δ⁴

15514. Достижения в области химии производства витаминов. Березовский В. М., Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 4, 443—454

Обзор. Библ. 84 назв. В. Ш.

15515. Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 4. Синтез изозеаксантина. Ислер, Линдлар, Монтавон, Рюэгг, Целлер (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. 4 Mitteilung. Synthese von Isozeaxanthin. Isler O., Lindlar H., Montavon W., Rüegg R., Zeller P.), Helv. Chim. acta, 1956, **39**, № 2, 449—454 (нем.)

Из дегидро-ретро-C_{19}-альдегида (I) (см. РЖХим, 1957, 4554) получен 1,18-ди-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′-илиден)-3,7,12,16-тетраметил-8,11-диоксиоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ин-9 (II), превращенный в 4,4′-дибром-15,15′-дегидро-β-каротин (III). Обработка III Ag_2O приводит к смеси 15,15′-дегидроизозеаксантинов (IV а и б); один из них должен являться мезоформой, другой рацематом. При окислении MnO_2 IVa и IVб дают 4,4′-дикето-15,15′-дегидро-β-каротин (V); при восстановлении $LiAlH_4$ V снова превращается в смесь IVa и IVб. Гидрированием IVa или IVб над катализатором Линдлара (КЛ) получены 15,15′-*цис*-изозеаксантины (VI, а и б); при нагревании в петр. эфире (90—100°, 12 час, атмосфера CO_2) они превращаются в соответствующие *транс*-формы (VII, а и б). В суспензию $BrMgC{\equiv}CMgBr$ (из C_2H_2, 25 *г* Mg и 128 *г* C_2H_5Br) в 500 *мл* эфира вводят в токе N_2 р-р 165 *г* I в 1 *л* эфира, кипятят 2 часа, добавляют р-р CH_3COONH_4, получают 175 *г* аморфного II. Из 40 *г* II в 400 *мл* эфира + 20 *мл* 60%-ной HBr-к-ты (10 мин., 0°, атмосфера N_2) получают 17—20 г III, т. пл. ~120°. К суспензии 50 *г* порошкообразного Ag_2O в 500 *мл* C_6H_6 +300 *мл* воды добавляют р-р 12 *г* III в 500 *мл* C_6H_6, перемешивают 12 час. в токе N_2 и темн., 20°), продукт хроматографируют на Al_2O_3, смесью петр. эфира.-CH_2Cl_2 (1 : 1), вымывают 3 *г* IVa, т. пл. 160—163° (из петр. эф.); затем смесью петр. эфир-CH_2Cl_2 (1 : 2) вымывают 3 *г* IVб, т. пл. 188—190° (из этилацетата). Смесь 1,9 *г* IV, 30 *г* MnO_2 и 100 *мл* CH_2Cl_2 встряхивают (атмосфера CO_2, 24 часа, 20°), получают 1,5 *г* V, т. пл. 185—186° (из этилацетата). Суспензию 1,7 *г* IVa в 25 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ + 20 *мл* петр. эфира гидрируют над 1,7 *г* КЛ+0,2 *мл* хинолина, получают VIa, а из него VIIa, т. пл. 149—151° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично из IVб получают VIб, а затем VIIб, т. пл. 145—146°. Приведены кривые и данные спектров поглощения (в петр. эф.) III, IV, V, VI и VII (у IV, VI и VII спектры а- и б-изомеров идентичны) и ИК-спектров IVa и б (спектры различны), V и VII—а и б (спектры близки). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 4555. Г. Швехгеймер

15516. Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 5. Применения реакции Уайтинга. Ислер, Монтавон, Рюэгг, Целлер (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. 5. Mitteilung. Anwendungen der Reaktion von Whiting. Isler O., Montavon M., Rüegg R., Zeller P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 454—462 (нем.; рез. англ.)

При обработке 1,18-ди-(2,′ 6,′ 6′триметилциклогексен-1′-ил)-3, 7,12,16-тетраметил-8,11-диоксиоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ина-9 (I) $LiAlH_4$ в $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ (ср. РЖХим, 1957, 8213) образуется 7,7′-дигидро-β-каротин (II). Этим методом из 1-(2′,6,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-18-(2′,6′,6-триметилциклогексадиен-1′,3′-ил)-3,7,12,16-тетраметил-8,11-диоксиоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ина-9 (III), 1, 18-ди-(2′,6′,6′-триметилциклогексадиен-1,3-ил)[1]3,7,12,16-тетраметил-8,11-диоксиоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ина-9 (IV) или 1,18-ди-(2′,6′, 6′-триметилциклогексен-2[1] илиден)-3,7,12,16-тетраметил-8,11-диоксиоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ина-9 (V) синтезированы 3,4-дегидро-7,7′-дигидро-β-каротин (VI) 3,4,3′,4′-бисдегидро-7,7′-дигидро-β-каротин (VII) или дегидроретрокаротин (изокаротин) (VIII) соответственно. При конденсации 10-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-4,8-диметил-3-оксидекатриен-4,6,8-ина-1 (IX) с 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′илиден)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-алем[1]1 (X) образуется 1-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′ил)-18-(2′,6′,6′,-триметилциклогексен-2′-илиден)-3,7,12,16-тетраметил-8,11-диоксиоктадекагексаен-2,4,6, 12,14,16-ин-9 (XI),-который при действии $LiAlH_4$ в эфире дает 4,7-дигидродегидроретрокаротин (XII). Для II, VI, VII, VIII и XII даны ИК- и УФ-спектры. Ни одно из этих соединений при испытании не обнаружило действия подобного действию витамина А. Конденсация 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-6-метилоктатриен-3,5,7-она-2 (XIII) с $HC{\equiv}CH$ приводит к 9-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-3,7-диметил-3-оксинонатриен-4,6,8-ину-1 (XIV), который при р-ции с 9-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-3,7-диметилнонатетраен-2,4,6,8-алем-1 (XV) дает 1,18-ди (2′,6′,6′-

триметилциклогексен-1'-ил)-3,7,12,16-тетраметил - 7,10-диоксиоктадекагептаен-1,3,5,11,13,15,17-ин-8 (**XVI**); последний при обработке $LiAlH_4$ превращается в *транс*-β-каротин (**XVII**). Для **XIV** и **XVI** даны максимумы УФ-спектров. К суспензии 56 *г* **I** в 1400 *мл* C_6H_5N-$(C_2H_5)_2$ прибавляют при 0—5° и перемешивании р-р 12 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* абс. эфира в течение 30 мин., нагревают 3 часа при 60° в токе N_2, постепенно при 5° прибавляют 50 *мл* $CH_3COOC_2H_5$, выливают в смесь льда и разб. H_2SO_4, экстрагируют эфиром, получают 35 *г* **II**, т. пл. 183—184° (из $CH_2Cl_2 + CH_3OH$); маточный р-р после кристаллизации хроматографируют на Al_2O_3, получают 10 *г* **II**. Аналогично: из 6,2 *г* **III** получают 4 *г* **VI**, т. пл. 182—183° (из CH_2Cl_2-сп.); из 8,7 *г* **IV** получают 5 *г* **VII**, т. пл. 176—178° (из CH_2Cl_2-CH_3OH). 40 *г* **V** обрабатывают $LiAlH_4$ (как в случае **II**), сырой продукт встряхивают 2 часа с 80 *мл* ацетона в токе N_2, оставляют на 12 час. при 0—5°, получают 1 *г* **VIII**, т. пл. 190—192° (из бзл.-бзн.). К р-ру C_2H_5MgBr (из 6,4 *г* Mg и 32 *г* C_2H_5Br в 100 *мл* абс эф.) постепенно прибавляют при 5—10° р-р 35 *г* **IX** в 100 *мл* абс. эфира, кипятят при перемешивании 1 час, прибавляют при 20° р-р 32,5 *г* **X** в 100 *мл* абс. эфира в течение 15 мин., перемешивают 20 час. при 20°, кипятят 3 часа, разлагают при охлаждении разб. HCl, получают 66 *г* **XI**; р-р 66 *г* **XI** в 1200 *мл* абс. эфира смешивают при 0—5° и перемешивании с р-ром 12 *г* $LiAlH_4$ в 350 *мл* абс. эфира, перемешивают 24 часа при 20°, после обычной обработки продукт хроматографируют на Al_2O_3, вымывают петр. эфиром, получают 1,5 *г* **XII**, т. пл. 165—166° (из бзл-сп.). К р-ру $HC{\equiv}CLi$ (из 0,7 *г* Li в 400 *мл* жидкого NH_3) прибавляют в течение 15 мин. р-р 22 *г* **XIII** в 90 *мл* абс. эфира, перемешивают 20 час, постепенно добавляют 100 *мл* воды и 100 *мл* эфира, получают 22,8 *г* **XIV** (очистка хроматографией на Al_2O_3). К р-ру C_2H_5-MgBr (из 0,52 *г* Mg и 2,5 *г* C_2H_5Br в 20 *мл* абс. эф.) постепенно прибавляют при перемешивании и 10° р-р 2,8 *г* **XIV** в 30 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, при охлаждении добавляют в течение 10 мин. р-р 2,8 *г* **XV** в 30 *мл* абс. эфира, кипятят 3—4 часа в токе N_2, разлагают р-ром NH_4Cl, получают 5,8 *г* **XVI**, которые обрабатывают $LiAlH_4$ (аналогично **XI**), р-р продукта в петр. эфире хроматографируют на Al_2O_3, вымывают петр. эфиром, получают 500 *мг* **XVII**, т. пл. 183° (из бзл.-сп.).

Г. Швехгеймер

15517. Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 6. Синтез кроцетинового диальдегида и ликопина. Ислер, Гутман, Линдлар, Монтавон, Рюэгг, Ризер, Целлер (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. 6. Mitteilung. Synthese von Crocetindialdehyd und Lycopin. Isler O., Gutmann H., Lindlar H., Montavon M., Rüegg R., Ryser G., Zeller P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 2, 463—473 (нем.; рез. англ.)

При р-ции 2,7-диметилоктадиен-2,6-ин-4-диаля-1,8 (**I**) и $HC(OC_2H_5)_3$ образуется 1,1,8,8-тетраэтокси-2,7-диметилоктадиен -(2, 6)-ин-4 (**II**), который конденсируется с $CH_2 = {=}CHOC_2H_5$, превращаясь в 1,1,3, 10,12,12-гексаэтокси-4,9 -диметилдодекадиен - 4,8 - ин -6 (**III**); обработка последнего разб. CH_3COOH приводит к 4,9 - диметилдодекатетраен - 2,4,8,10 - ин-6 - диалю - 1,12 (**IV**). 1, 1,12,12-тетраэтокси - 4,9-диметилдодекатетраен-2,4,8-10-ин-6 (**V**), полученный из **IV** и $HC(OC_2H_5)_3$, при р-ции с $CH_3CH{=}CHOC_2H_5$ и последующей обработке разб. CH_3COOH дает 2,6,11,15-тетраметилгексадекагексаен-2,4,6,10,12,14-ин-8-диаль-1,16 (**VI**). Частичное гидрирование **VI** (или его диэтилдиацеталя) приводит к кроцетиндиальдегиду (**VII**). 2,7-диметилоктатриен-2,4,6-диаль-1,8 (**VIII**) и при р-ции с $HC(OC_2H_5)_3$ дает 1,1,8,8-тетраэтокси-2,7-диметилоктатриен-2,4,6 (**IX**), который при конденсации с $CH_2{=}CHOC_2H_5$ и последующей обработке разб. CH_3COOH превращается в 4,9-диметилдодекапентаен-2,4,6,8,10-диаль-1,12 (**X**); **X** также образуется при частичном гидрировании **IV**. Взаимодействие **X** с $CH_3CH{=}CHOC_2H_5$ и последующая обработка разб. CH_3COOH приводит к **VII**. Линалоол (**XI**) при р-ции с PBr_3, а затем с $(C_6H_5)_3P$ дает бромид геранилтрифенилфосфония $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2$-$P(C_6H_5)_3Br$ (**XII**), который при действии C_6H_5Li превращается в геранилидентрифенилфосфоран $(CH_3)_2C{=}CHCH_2$-$CH_2C(CH_3){=}CHCH{=}P(C_6H_5)_3$ (**XIII**). При конденсации **XIII** с **VII** образуется ликопин (**XIV**). Аналогично из **XIII** и **VI** получается 15,15'-дегидроликопин (**XV**), который при частичном гидрировании превращается в 15,15'-*цис*-ликопин (**XVI**) (при перекристаллизации при 80—100° **XV** переходит в *транс*-форму). Р-ция **VI** с β-циклогеранилидентрифенилфосфораном (**XVII**) приводит к 15,15'-дегидро-β-каротину (**XVIII**), который при частичном гидрировании и изомеризации переходит в β-каротин. Строение полученных соединений подтверждается УФ- и ИК-спектрами. Смесь 185 *г* **I**, 410 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$, 0,4 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 183 *мл* абс. спирта перемешивают 15 час. при 20° (сначала охлаждением удерживают т-ру ниже 30°), прибавляют р-р 2 *г* KOH в 20 *мл* абс. спирта, выливают в холодный р-р $NaHCO_3$ экстрагируют петр. эфиром (ПЭ), получают 348 *г* **II**, т. кип. 103—104°/0,01 *мм*, $n^{24}D$ 1,4892 Аналогично из **I** и $HC(OCH_3)_3$ в CH_3OH получают 1,1,8,8-тетраметокси-2,7-диметилоктадиен-2,6-ин-4, т. кип. 105—107%, 02 *мм*, $n^{25}D$ 1,5075. К смеси 348 *г* **II** и 15 *мл* р-ра (5,7 *г* $ZnCl_2$ и 1 *мл* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ в 57 *мл* этилацетата (ЭА)) при перемешивании и 30—35° прибавляют одновременно 245 *мл* $CH_2{=}CHOC_2H_5$ и остальной ЭА-р-р в течение 2 час., перемешивают 12 час. при 20° разбавляют ПЭ, промывают NaOH и водой, получают **III**, т. кип. 160°/0,03 *мм*, $n^{29}D$ 1,4778. Смесь неочищ. **III**, 930 *мл* 15%-ного р-ра CH_3COONa в 90%-ной CH_3COOH и следов гидрохинона перемешивают 3 часа при 95—100° в токе N_2, добавляют 200 *мл* воды, охлаждают 4—5 час., промывают 60%-ной CH_3COOH, водой, спиртом и ПЭ, получают 153 *г* **IV**, т. пл. 164—166° (из CH_2Cl_2-ЭА); *бис*-фенилгидразон, т. пл. 218° (разл.; из C_5H_5N-сп.). Смесь 153 *г* **IV**, 283 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$, 5,5 *мл* 5%-ного р-ра *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в абс. спирте и 205 *мл* абс. спирта перемешивают 15 час., добавляют р-р 1,15 *г* KOH в 11,5 *мл* спирта, обрабатывают как для **II**, получают 257 *г* **V**, т. кип. 155°/0.06 *мм*, $n^{22}D$ 1,5760. Аналогично из **IV** и $HC(OCH_3)_3$ в CH_3OH получают 1,1, 12,12-тетраметокси - 4,9-диметилдодекатетраен-2,4,8,10-ин-6, т. пл. 47—49° (из петр. эф.). К смеси 257 *г* **V** и 10 *мл* р-ра (3,5 *г* $ZnCl_2$ и 0,6 *мл* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ в 35 *мл* ЭА) при перемешивании и 30—35° прибавляют одновременно 190 *мл* $CH_3CH{=}CHOC_2H_5$ и остаток ЭА-р-ра в течение 2 час., перемешивают 12 час. при 20°, добавляют 600 *мл* 15%-ного р-ра CH_3COONa в 90%-ной CH_3COOH и немного гидрохинона, нагревают 3 часа при 95—100° в токе N_2, выливают в 3 *л* ЭА, получают 129 *г* **VI**, т. пл. 190—191° (из CH_2Cl_2-ЭА); *бис*-фенилгидразон, т. пл. 249° (разл.; из C_5H_5N). 20 *г* **VI** в 400 *мл* $CH_3C_6H_5$ гидрируют над 4 *г* катализатора Линдлара (Helv. chim. acta, 1952, **35**, 446) в присутствии 2 *мл* хинолина, осадок экстрагируют кипящим $CHCl_3$, упаривают $CHCl_3$-экстракт, добавляют ЭА, получают 15 *г* **VII**, т. пл. 190—

191°; *бис*-фенилгидразон, т. пл. 243° (разл.; из C_6H_5N-сп.). Смесь 27 *г* **VI**, 38 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$, 0,035 *г* *n*-CH_3-$C_6H_4SO_3H$ и 35 *мл* абс. спирта перемешивают 1 час, добавляют 30 *мл* ПЭ, перемешивают 12 час, прибавляют р-р 0,15 *г* KOH в 1,5 *мл* абс. спирта, после обычной обработки получают 32,5 *г* 1,1,16,16-тетраэтокси-2,6,11,15-тетраметилгексадекагексаен-2,4,6,10,12,14-ина-8 (т. пл. 82—83,5° (из бзн.), которые гидрируют в 200 *мл* бензина над 5 *г* катализатора Линдлара в присутствии 0,3 *мл* хинолина, отгоняют легколетучие в-ва в вакууме, получают 1,1,16,16-тетраэтокси-2,6,11,15-тетраметилгексадекагептаен-2,4,6,8,10,12,14, т. пл. 128—130° (из бзн.)), который нагревают при перемешивании и 80° 1 час с 15 *мл* H_2O и 120 *мл* лед. CH_3COOH, получают 10,6 *г* **VII**. Из 33 *г* **VIII**, 73 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$, 0,07 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 35 *мл* абс. спирта получают (подобно **II**) 61,5 *г* **IX**, т. кип. 116°/ /0,22 *мм*, $n^{23}D$ 1,5065. К смеси 61,5 *г* **IX** и 11 *мл* 10%-ного р-ра $ZnCl_2$ в ЭА прибавляют при перемешивании и 65—70° 45 *мл* $CH_2{=}CHOC_2H_5$ в течение 1 часа, перемешивают 30 мин. при 65—70°, оставляют на 12 час. при 20°, добавляют 165 *мл* 15%-ного р-ра CH_3COONa в 90%-ной CH_3COOH и немного гидрохинона, нагревают 3 часа при 95—100° в токе N_2, выливают в воду, экстрагируют CH_2Cl_2, промывают р-ром $NaHCO_3$, упаривают, добавляют ЭА, упаривают, получают 15 *г* **X**, т. пл. 175—177°; бисфенилгидразон, т. пл. 212° (разл.; из C_5H_5N-сп.). Из **X** и $HC(OC_2H_5)_3$ получают (как **II**) 1,1,12,12-тетраэтокси-4,9-диметилдодекапентаен-2,4,6,8,10, т. пл. 67—70° (из ПЭ); к смеси 10,3 *г* последнего, 20 *мл* бензина и 2 *мл* 10%-ного р-ра $ZnCl_2$ в ЭА прибавляют при 65—70° 7,5 *мл* $CH_3CH{=}CHOC_2H_5$ и 10 *мл* бензина, перемешивают 12 час., при 20°, добавляют 8 *мл* 10%-ного спирт. KOH, выливают в разб. NaOH, экстрагируют ПЭ, экстракт упаривают, остаток перемешивают 3 часа при 95—100° с 40 *мл* 90%-ной CH_3COOH в токе N_2, выливают в воду, экстрагируют CH_2Cl_2, упаривают, добавляют спирт, получают 0,4 *г* **VII**. К смеси 154 *г* **XI**, 300 *мл* ПЭ, петр. эфира и 10 *мл* C_5H_5N прибавляют при перемешивании и —30° 108 *г* PBr_3 и 100 *мл* ПЭ в течение 1 часа, перемешивают 30 мин. при —25°, выливают в 500 *мл* ледяной воды, водн. слой экстрагируют ПЭ, получают 230 *г* геранилбромида ($n^{20}D$ 1,4990), которые прибавляют в течение 10 мин. к р-ру 262 *г* $(C_6H_5)_3P$ в 1 *л* C_6H_6, перемешивают 48 час., осадок кипятят в 1 *л* ацетона, получают 250—300 *г* **XII**, т. пл. 188—189°. Суспензию 100 *г* **XII** в 1 *л* абс. эфира смешивают в течение 10 мин. с 200 *мл* 1 н. р-ра C_6H_5Li в эфире, перемешивают 1 час. К полученному темнокрасному р-ру образовавшегося **XIII** прибавляют в течение 5 мин. р-р 20 *г* **VII** в 500 *мл* безводн. CH_2Cl_2, перемешивают 15 мин. при 30° и 5 час. при кипячении, добавляют 600 *мл* CH_3OH, охлаждают при перемешивании до 10°, осадок отделяют в токе CO_2, растворяют при $\leqslant 40°$ в 300 *мл* CH_2Cl_2 (свободного от к-ты), добавляют 500 *мл* CH_3OH, охлаждают, фильтруют в токе CO_2, получают 25 *г* **XIV**, т. пл. 172—173°. Из 20 *г* **VI** и **XIII** (из 100 *г* **XII**) получают (как **XIV**) 28 *г* **XV**, т. пл. 190—192°. 1 *г* **XV** в 250 *мл* $CH_3C_6H_5$ гидрируют при 20° над 2 *г* катализатора Линдлара в присутствии 0,3 *мл* хинолина, упаривают в темноте и вакууме, остаток растирают с ПЭ, кристаллы растворяют в миним. кол-ве CH_2Cl_2, добавляют CH_3OH, получают **XVI**, т. пл. ~105°. Суспензия 7,5 *г* **XVII** (полученного из β-циклогераниола аналогично **XII**) в 80 *мл* абс. спирта перемешивают 1 час с 20 *мл* 1 н. р-ра C_6H_5Li в эфире, прибавляют р-р 2 *г* **VI** в 200 *мл* абс. C_6H_6, нагревают 1 час при 40°, жидкую фазу упаривают, получают 50 *мг* **XVIII**, т. пл. 154°. Г. Швехгеймер

15518. К вопросу об изучении продуктов распада, образующихся при действии гидрата окиси кальция на водный раствор L-аскорбиновой кислоты (редуктоны, гликолевая и глиоксиловая кислота). Даманский, Мирич (Прилог познавању деградационих производа насталих деjством калциjумхидроксида на водени раствор L-аскорбинске киселине (Редуктони, гликолна и глиоксилна киселина). Дамански Александар Ф., Мирић Милан О.), Гласник Хем. друштва, 1955, **9**, № 20, 557—561 (сербо-хорв.; рез. франц.)

При действии водн. р-ра $Ca(OH)_2$ (1 *экв*) на водн. р-р L-аскорбиновой к-ты (I) происходит, наряду с нейтрцией, окисление I до дегидро-I; увеличение кол-ва $Ca(OH)_2$ до 3 *экв* приводит к образованию в-ва типа редуктона и щавелевой к-ты; р-ция ускоряется при нагревании. Р-р I смешивают с 3 *экв* $Ca(OH)_2$ нагревают 1час, упаривают в вакууме (12*мм*) многократно осаждают ацетоном и выделяют желтое в-во, дающее р-ции гликолевой к-ты, а после окисления р-ром $KMnO_4$— и глиоксиловой к-ты. Авторы считают, что аналогичный распад I может иметь место и в организме. Б. Белов

15519. Последние достижения в области синтеза витамина D. Сато (ビタミンDの合成に關する最近の進歩. 佐藤良生), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 5, 28—34 (япон.)

Обзор., Библ. 27 назв. В. Ш.

15520. Успехи химии антибиотиков за последние годы. Хохлов А. С., Шемякин М. М., Хим., наука и пром-сть, 1956, **I**, № 4, 377—393

Обзор Библ. 251 назв. В. Ш.

15521. Расщепление актиномицинов гидразином. Брокман, Бонзак, Зюлинг (Hydrazinspaltung von actinomycinen. Brockmann H., Bohnsack G., Süling H.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 2, 66 (нем.)

При расщеплении актиномицина C_2 и C_3 с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (I) (3 часа, 140°) выделяют с помощью хроматографич. адсорбции 1,2 моля ангидрида (+)-N-метилвалина-саркозина (II), т. пл. 118°, $[\alpha]^{20} D$—94° (хлф.), гидролизат которого при расщеплении конц. HCl на бумажной хроматограмме образует два пятна с R_F, соответствующим саркозину и N-метилвалину. Хим. свойства и показания ИК-спектра II (6,75—7,50 μ) подтверждают данное строение. Актиномицин I при расщеплении 12%-ным I в спирте (3 часа, 100°), образует 1,2 моля II и 0,7 моля ангидрида L-пролина-D-валина (III), т. пл. 138°, $[\alpha]^{19} D$—167° (хлф.), который при гидролизе к-той дает пролин и валин. II и III не дают р-ции с нингидрином. Образование II и III происходит из-за склонности к циклизации некоторых дипептидов. М. Линькова

15522. Новые окрашенные продукты расщепления актиномицина. Брокман, Грёне (Neue farbige Abbauprodukte der Actinomycine. Brockmann H., Gröne H), Angew. Chem. 1956, **68**, № 2, 66—67 (нем.)

Кислотный гидролиз актиномицина C (I) (смесь C_1—C_2 и C_3) приводит актиноцинину (II) с т. пл. >260° (разл.)—изомеру деспептидоактиномицина (отличается спектроскопич. и хим. свойствами) —и дезаминоактиноцилтреонину (III). II содержит две CH_3-группы и две кислотных (потенциометрич. титрование в 50%-ном $HCON(CH_3)_2$). С $CH_3J + Ag_2O$ дает растворимый в конц. минер. к-те диметокси- II т. пл. 210—211°, а с C_6H_5-COCl в пиридине — дибензоилпроизводное с т. пл. 137—138°, ИК-спектр которого показал наличие ангидридной группировки. С *о*-фенилендиамином образует продукт конденсации. III содержит две CH_3-группы и две кислотные. Выделен кристаллич. диметиловый эфир III с т. пл. 238—240°. В гидролизате III на бумажной хроматограмме найден треонин. Спектроскопически II и III сходны. При кислотном расщеплении I хромофор мало изменяется в противоположность расщеплению $Ba(OH)_2$. III, вероятно, является промежуточным продуктом при образовании II. М. Линькова

15523. Восстановление β-аминокислот литийалюминийгидридом. Родионов, В. М., Киселева, В. В., Изв. АН СССР., Отд. хим. н., 1956, № 5, 575—577

При помощи $LiAlH_4$ осуществлено восстановление β-аминокислот —β-фенил-β-аланина (I), β-пиперонилаланина (II), β-аминопеларгоновой к-ты (III), β-циклогексил-β-аланина (IV) и β-аминомасляной к-ты (V) в соответствующие аминоспирты: 3-амино-3-фенилпропанол-I (VI), 3-амино-3-пиперонилпропанол-1 (VII); 3-амино-нонанол-1 (VIII); 3-амино-3-циклогексилпропанол-1 (IX) и 3-аминобутанол-1 (X). К 3,3 *г* $LiAlH_4$ в 66 *г* тетрагидрофурана добавляют 5,7 *г* I (охлаждение, N_2) и смесь нагревают 3 часа (100°). Через 12 час. к смеси прибавляют равный объем абс. эфира, затем влажный эфир (охлаждение) и воду (по каплям). После упаривания р-ра в вакууме остаток растворяют в миним. кол-ве абс. спирта и обрабат большим кол-вом абс. эфира. Осадок отделяют и фильтрат упаривают (вакуум). Выход VI 3 *г*, т. пл. 75—76° (из бзл.). По аналогии с VI синтезированы: VII из II, выход 38%, т. пл. 52,5—55° (из абс. сп.); VIII из III, выход 80%, т. кип. 120—121°/3 *мм*; IX из IV, выход 0,5 *г*; т. пл. 127—129° (углекислая соль); X и из V, выход 27%, т. кип. 81—82°/19 *мм*.
С. Гордиенко

15524. N-трифторацетиламинокислоты. Сообщение IV. N-трифторацетилирование аминокислот в безводной трифторуксусной кислоте. Сообщение V. Ангидриды и азлактоны N-трифторацетиламинокислот. Вейганд, Гейгер (N-Trifluoracetyl-aminosäuren. IV. Mitteilungung: N- Trifluoracetylierung von Aminosäuren in wasserfreier Trifluoressigsäure. V. Mitteilung: Anhydride und Azlactone von N-Trifluoracetylaminosäuren. Weygand Friedrich, Glöckler Ursula), Chem. Ber. 1956, 89, № 3,, 647—652; 653—656 (нем.)

IV. В безводн. CF_3COOH (I) растворяются все аминокислоты, что позволяет получать их N-трифторацетильные производные действием трифторуксусного ангидрида (II) при низкой т-ре в р-ре I, р-ция протекает с высоким выходом и не сопровождается рацемизацией. Для тирозина (III) и триптофана (IV) лучшим р-рителем является соединение I с эфиром (3 : 2, в молях). Так как в лизине (V) и орнитине (VI) в р-ре I сильно основные ω-аминогруппы находятся полностью в аммонийной форме, то при действии II образуются лишь соответствующие $N_{(\alpha)}$-трифторацетильные производные. Сухую аминокислоту растворяют в 10—15-кратном кол-ве I, охлаждают до —10° и прибавляют при перемешивании 1,2 моля II. Через 0,5 часа при + 10° р-ритель отгоняют в вакууме (т-ра до 30°), остаток растворяют в 20-кратном кол-ве эфира, р-р фильтруют и упаривают. Описан удобный прибор для проведения трифторацетилирования. Таким образом получены N-трифторацетильные производные следующих аминокислот (указаны выход в %, т. пл. трифторацетильного производного): DL-аланина, 90, 120—121; L-аланина, 75, 66—66,5; $[\alpha]^{18}D$ — 60,7° (*c* 1,98; вода); DL-валина, 91, 121°—121,5; L-валина, 80, 86—87 (из толуола); $[\alpha]^{19}D$ — 15,1 (*c* 1,7; вода); L-лейцина (при 0°), 64, 71—73 (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —39,4 (*c* 1,95; вода): DL-метионина, 72,5, 95—96 (из бзл.-петр. эф.); S-бензил-L-цистеина, 70, 84—85 (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{12}D$ — 84,5° (*c* 1,5; 99%-ный сп.), L-цистина (*бис*-N-трифторацетил-L-цистин), 92, 165—166, $[\alpha]^{14}D$ — 247,5° (*c* 1,295; 99%-ный сп.); L-аргинина, 70, 130—132 (из воды), $[\alpha]^{18}D$ — 3,5° (*c* 2; вода); DL-V (N_α-производное), 81, 233 (из водн. ацетона); L-VI, 71, 232—233, $[\alpha]^{20}D$ — 9,5° (*c* 0,65; 5%-ный сп.), а также глицилглицина, 40,6, 184—185. Трифторацетилированием $N_{(\varepsilon)}$-трифторацетил-DL-лизина получен *бис*-$N_{(\alpha)}$, $N_{(\omega)}$-трифторацетил-DL-лизин, выход 71%, т. пл. 122—123° (из этилацетата, бзл. и воды). К 1,81 *г* L-III в 9 *мл* I при 0° и перемешивании прибавляют 5,4 *мл* абс. эфира, затем 1 *мл* II, через 45 мин. (0°) обрабатывают обычным образом, выход N-трифторацетил-L-тирозина 83%, т. пл. 192—193° (осажден толуолом из р-ра в эф.), $[\alpha]^{20}D$ + 44,8° (*c* 0,47; вода + 1 *экв* NaOH). Аналогично из L-IV получен N-трифторацетил-L-триптофан, выход 75%, т. пл. 162—163°.

V. Синтезированы *симм*-ангидрид N-трифторацетил-DL-аланина (VII), соответствующий азлактон (2-трифторметил-4-метилоксазолон-5 (VIII) и азлактон N-трифторацетил-DL-валина (2-трифторметил-4-изопропилоксазолон-5) (IX) и изучены их превращения (ср. Angew. Chem., 1952, 64, 136). VIII и IX обладают необычной для азлактонов устойчивостью. Получить азлактон (2-трифторметилоксазолон-5) изN-трифторацетилглицина или его производных не удалось. К р-ру N-трифторацетил-DL-аланилхлорида (X) (из N-трифторацетилаланина и $SOCl_2$, выход 70%) в тетрагидрофуране прибавляют дициклогексиламмониевую соль N-трифторацетилаланина, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из C_6H_6, выход VII 23,5, т. пл. 132° (разл.). VII при нагревании с анилином дает N-трифторацетилаланинанилид, выход 96%, т. пл. 169—170° (из бзл.); при нагревании 70 *мг* VII с этиловым эфиром глицина образуется этиловый эфир N-трифторацетилаланилглицина, выход 52 *мг*, т. пл. 115—116°. VIII получают: а) при нагревании X от 150 до 190° (т-ры бани) с отгонкой VIII, выход 81% т. кип. 143°; б) нагреванием DL-аланина с II (2 часа, 140°), выход 68%. Очищен от примеси CH_3COOH перегонкой в вакууме (42—43°/12 *мм*) в присутствии небольших кол-в триоктиламина. IX получен аналогично из DL-валина и II, выход 82%, т. кип. 52—53°/16 *мм*. N-трифторацетил-DL-валинанилид, выход 82%, т. пл. 194—194,5° (из водн. сп.); N-трифторацетил-DL-валилглицин, выход 76,5%, т. пл. 114—115° (из бзл.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 6958.
С. Аваева

15525. Получение замещенных гидразинов. III. Общий метод приготовления N-замещенных глицинов. Дянь, Хансбергер (The preparation of substituted hydrazines. III. A general method for preparing N - substituted glycines. Tien Jack M., Hunsberger I. Moyer), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77,, № 24, 6696—6698 (англ.)

Смесь 7,54 ммоля *н*-гексиламина и 10,4 ммоля этилового эфира глиоксиловой к-ты (I — эфир) в 10 *мл* лед. CH_3COOH оставляют стоять на 2 часа и затем гидрируют над Pd /C при давл. 3—4 *ат*. Фильтрат разбавляют 20 *мл* H_2O нейтрализуют $NaHCO_3$, извлекают эфиром, кипятят 10 мин. с 5 *мл* 10%-ного NaOH и подкисляют конц. HCl. Выход хлоргидрата N-(*н*-гексил)-глицина 0,4 *г*, т. пл. 215—218°. Гидрирование в смесях HC-(к-та)-вода и CH_3COOH-вода приводит к низкому выходу. В 6 н. HCl аминокислота не образуется. Гидрированием 1,07 ммоля анилина и 1,04 ммоля I в 5 *мл* спирта, с последующим разбавлением водой, получен этиловый эфир N-фенилглицина, выход 88%, т. пл. 57—58°. Этот эфир гидролизовался кипячением с 2 *мл* конц. HCl и 4 *мл* воды 10 мин. Выход хлоргидрата N-фенилглицина (II — основание) 84%, т. пл. 172—174°. При гидрировании в конц. HCl II не образуется; восстановление в CH_3COOH приводит к низкому выходу II. Авторы рекомендуют кристаллизовать II (0,1 *г*) из 5 *мл* воды при 70° в присутствии 0,1 *г* NaCl и 0,5 *мл* CH_3COOH. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 71742.
Б. Токарев

15526. Получение арилсульфонильных производных аминокислот. Николенко Л. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3. 806—808

Описано получение 23 арилсульфониламинокислот нагреванием арилсульфамида с натриевой солью α-хлоркислоты в присутствии CaO или арилсульфохлорида с (N-алкил)-аминокислотой в р-ре соды и едкого натра. Б. Токарев

15527. Новый путь синтеза уксуснокислых аналогов тироксина и трийодтиронина. Уилкинсон (An alternative róute to the acetic acid analogues of thyroxine and triiodothyronine. Wilkinson J. H.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1352 (англ.)

n-Нитрофенилуксусная к-та превращена в *n*-оксифенилуксусную к-ту, и затем в этиловый эфир 3,5-динитро-4-оксифенилуксусной к-ты, т. пл 71°. Его *n*-толуолсульфопроизводное действием *n*-$CH_3OC_6H_4OH$ в C_5H_5N переведено в эфир 3,5-динитро-4-(4′-метоксифенокси)-фенилуксусной к-ты (выход 75%, т. пл. 76°). После замены нитрогрупп на йод и гидролиза HJ получена 3,5-дийод-4-(4′-оксифенокси)-фенилуксусная к-та, т. пл. 219°. Последняя йодированием переведена в 3,5-дийод-4-(3′, 5′-дийод-4′-оксифенокси)-фенилуксусную и 3,5-дийод-4-(3′-йод-4′-оксифенокси)-фенилуксусную к-ты, обладающие тироксинподобной активностью. Б. Токарев.

15528. Некоторые реакции β-(α-нафтил)-β-аланина и N-метил-β-(γ-нафтил)-β-аланина. Родионов В. М., Антик Л. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 5, 578—582

Осуществлены синтезы N-карбалкокси-β-(α-нафтил)-β-аланина и их гидрозидов N-карбометокси- и N-карбоэтокси-β (-α-нафтил)-β-аланина. Изучены превращения гидрасида и амида N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина в 4-(α-нафтил)-глиоксалидон (I). Синтезированы N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин (II) и его производные. К р-ру 23,4 *г* хлоргидрата β-(α-нафтил)-β-аланина в 208 *мл* 10% KOH прибавляют 8,3 *мл* $ClCOOCH_3$ (2—5°), через 2 часа р-р подкисляют. Выход N-карбометокси β-(α-нафтил)-β-аланина (III) 74%, т. пл. 182,5—184°. Этерификацией III в абс. спирте (60—70°, ток сухого HCl, 4—5 час.) получают этиловый эфир N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина (IV), выход 70,5%, т. пл, 91,5—93° (из сп.). Аналогично получают этиловый эфир N-карбэтокси-β-(α-нафтил)-β-аланина, выход 99,7%, т. пл. 45—51° (из сп.). При кипячении р-ра (20 мин.) 7 *г* IV и 3,5 *г* гидразингидрата в 8 *мл* абс. спирта образуется гидразид N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина (V) с выходом 94,2%, т. пл. 216—217° (сп., вода). В р-р 2 *г* V в 275 *мл* воды и 8,25 *мл* конц. HCl вносят 0,5 *г* $NaNO_2$ в 9 *мл* воды (0°). Выход азида N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина (VI) 93,7%, т. пл. 41—43° (разл.). При кипячении р-ра 1,94 *г* азида в 50 *мл* C_6H_6 (5 час) VI переходит в 3-карбометокси-4-α-нафтилглиоксолидон (VII), выход 44,3%, т. пл. 191—193° (из сп.). При омылении 0,5 *г* VII 25 *мл* 15%-ного NaOH (5 час. кипячение) получено 68,9% I, т. пл. 220—221° (из сп.). 8 *г* III обрабатывают 8,72 *г* $SOCl_2$ и амидируют током сухого NH_3. Выход амида N-карбометокси-β-(α-нафтил)-β-аланина (VIII) 74,2%, т. пл. 238—239° (из сп.). При взаимодействии 2,5 *г* VIII с р-ром NaOBr (3,5 *г* Br_2, 29,6 *мл* 15%-ного NaOH, — 7°) получено 0,45 *г* I. При омылении 0,5 *г* V 5 *мл* 10%-ного KOH получена β-(α-нафтил)-β-семикарбазидопропионовая к-та (90,4%, т. пл. 153—154°; из сп.). Смесь α-нафтальдегида, малоновой к-ты, солянокислого метиламина, CH_3COOK и лед. CH_3COOH нагревают 9 час. при 100°, прибавляют 7—8%-ную HCl и нагревают до 70—80° 10 мин. Выход хлоргидрата N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина (IX) 37%, т. пл. 198,5—200° (из абс. сп.). II выделен из IX насыщ. р-ром CH_3COONa, т. пл. 191—192° (из сп.). Этерификацией IX (абс. сп., 60—70°, сухой HCl) получен этиловый эфир IX (X), выход 83%, т. пл. 145,5—146,5°(из сп.). Из IX также синтезированы N-бензоил-N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин (XI), N-нитрозо-N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланин (XII), а из X — гидразид N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина (XIII) и амид N-метил-β-(α-нафтил)-β-аланина (XIV). В скобках указаны выход и т. пл. в °С: XI, 85,7%, 175—177 (из сп.), XII 77,2%, 125—128; XIII, 2,6 *г* (из 3,46 *г* хлоргидрата IX), 113—114 (из воды), XIV, 35,4%, 130—132 (из воды). С. Гордиенко

15529. Поведение некоторых манделиламинокислот при ацетилировании. Сообщение I. Адембри, Буччи (Comportamento di alcuni mandelil-aminoacidi alla acetilazione. Nota I. Adembri Giorgio, Bucci Giovanni), Ann. chimica, 1956, 46, № 1—3, 69—75 (итал.)

Неудачу своих попыток ацетилирования стереоизомеров манделиласпарагинов CH_3COCl и $(CH_3CO)_2O$ в разных условиях р-ций (РЖХим, 1956, 6956) авторы объясняют прежде всего тем, что этому возможно помешала причина стерич. характера как следствие замены OH у карбоксила $C_6H_5CH(OH)COOH$ радикалами стереоизомеров аспарагина, а также возможностью наличия водородной связи между H и O карбоксила (I) или же между H карбоксила и манделиловой к-ты (II). Теми же причинами они объясняют затруднения в ацетилировании N-манделиласпарагиновой к-ты. В ходе дальнейших работ по ацетилированию других синтезированных по известной методике манделиламинокислот ими получены в-ва общей ф-лы C_6H_5—CH(OH)CONHCH(R)COOH

```
H — O — C<            >C — O — H
:       |      I       |       :     II
O═══════CNHR          OC───────NHR
```

(перечисляются R, т.пл. неочищ. продукта в °С, т. пл. очищ. в-ва в °С): H, 127—130, 130—131 (из бзл.); CH_3, 166—168, —; C_2H_5, 165—169, 170 (из бзл.); $CH_2C_6H_5$, 142—145, 148—149; CH_2COCH_3, —, 162—164 (из петр. эф.). Действием на них CH_3COCl с подогревом (40°, 30 мин.) после удаления избытка CH_3COCl получили соответствующие неочищ. кристалл. N-ацетилманделилпроизводные с т. пл. соответственно: 118—119° (из хлф.), 150—153 (из бзл.), 200—201° (из бзл.), 185—187° (из бзл.), 133—135° (из сп.). Были синтезированы также N-манделиласпарагиновая и соответвующая ей N-ацетилманделиласпарагиновая (т. пл. 198—199° (из воды)) к-ты, дезацетилированием в щел. среде последней получили первую. А. Марин

15530. Синтез птероилглутаминовой кислоты. Слецингер, Рейнхолд, Грир, Бичем, Тишлер (The synthesis of pteroylglutamic acid. Sletzinger M., Reinhold D., Grier J., Beachem M., Tishler M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6365—6367 (англ.)

Описан синтез 2-ацетамидо-6-формил-4-оксиптеридина, который конденсацией с *n*-аминобензоилглутаминовой к-той дает птероилглутаминовую к-ту. К р-ру 2,44 моля 1,1,3-триэтоксипропена в 1050 *мл* безводн. эфира прибавлено при 0—10° 2,22 моля Br_2, эфир удален при т-ре $<30°$, остаток прибавлен к смеси 323 *г* $NaHCO_3$, 765 *мл* диоксана и 256 *мл* воды при 5—10°. Через 2 часа (0—5°) смесь экстрагировали эфиром; выход 1-бром-2,2-диэтоксипропионового альдегида (I) 66%, т. кип. 65—70°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4500. 0,635 моля I прибавлены (25—30°) к р-ру из 214 *г* $NaHCO_3$ и 0.705 моля хлоргидрата 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина в 4,2 *л* воды. Через 1 час. смесь окисляли добавлением 150 *г* 30%-ной H_2O_2 в 320 *мл* воды и через 1,5 часа еще 70 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 150 *мл* воды. Образование пены подавляли прибавлением эфира. Через 18 час. (25°), продукт р-ции растворяли в 237 *мл* 2,5 н. NaOH в 1230 *мл* H_2O, после добавления к фильтрату 156 *г* NaOH осаждается соль, из которой действием CH_3COOH при

pH 3 осажден 2-амино-4-окси-6-диэтоксиметилптеридин (II), выход 118 *г*, $\lambda_{макс}$(в 0,1 н. NaOH) 2550; 3620 (ε 1% 941; 288); $\lambda_{макс}$ (0,1 н. HCl) 3180; (ε 1% 340). Для доказательства строения I 2 *г* его окисляли 80 *мл* насыщ. р-ра $KMnO_4$ в 10 *мл* 2,5 н. KOH. После подкисления CH_3COOH выделено 1,3 *г* 2-амино-4-окси-6-карбоксиптеридина, идентифицированного хроматографией на бумаге. 1,66 моля II ацетилировано 3073 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 100° (4 часа), выход ацетильного производного II 85%, т. пл. 197—200° (из абс. сп.), $\lambda_{макс}$ (в 0,1 н. NaOH) 2570; 3500 (ε 1% 835; 240). Действием на 600 *г* 2-ацетамидо-4-окси-6-диэтоксиптеридина 3 *л* 88%-ной HCOOH при 25° получен 2-ацетамидо-4-окси-6-формилптеридин (III), выход 95%, $\lambda_{макс}$ после перекристаллизации, из диметилформамида (в 0,1 н. NaOH) 2550; 3500 (ε 1% 961; 342). Смесь 28,8 ммоля III, 0,2 моля *п*-тиокрезола, 37,6 ммоля *п*-аминобензоилглутаминовой к-ты и 250 *мл* метилцеллосольва кипятили 3,5 часа в атмосфере N_2. Смесь вылили в 3,5 *л* воды и перегоняли с паром. Из остатка получен продукт, содержащий 83—85% N^2-ацетилптероилглутаминовой к-ты (IV), выход 54—60%, для анализа IV перекристаллизовывали из воды. Применение в качестве конденсирующего агента тиоуксусной и тиогликолевой к-т, *трет*-бутилмеркаптана или тиомочевины дает худшие результаты. Толуолсульфокислота и перекиси не влияют на р-цию. 2-амино-4-окси-6-формилптеридин не дает птероилглутаминовую к-ту (V) в этих условиях. V получена нагреванием 3 *г* IV в 1500 *мл* 0,1 н. NaOH в атмосфере N_2 30 мин. при 90° с последующим подкислением HCl до pH 3, выход 2,6 *г*, содержание 98—100%. При нагревании смеси 800 *мл* 98%-ной HCOOH, 90 *г* $(CH_3CO)_2O$, 0,33 моля III и 0,7 моля *п*-аминобензоилглутаминовой к-ты (68°, 1 час) получается N^2-ацетил-N^{10}-формилптероилглутаминовая к-та (VI) с содержанием 37%, выход 56%; для анализа ее очищали до 98—100% (из сп. и воды). Из 3 *г* VI обработкой 0,1 н. NaOH получено 2,2 *г* V с содержанием 98—100%. Содержание птероилглутаминой к-ты и ее производных в продуктах р-ции определяли при помощи *Lactobacillus casei*.

Б. Токарев

15531. Сложные эфиры батилового спирта. Стегерхук, Веркаде (Esters derived from batyl alcohol. Stegerhoek L. J., Verkade P. E.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 2, 143—163 (англ.)

Синтезированы батиловый спирт (I), его сложные эфиры с пальмитиновой и стеариновой к-тами, а также тритилпроизводные I и его моноацильных эфиров общей ф-лы $C_{18}H_{37}OCH_2CHOR'CH_2OR''$ (II), где R' и R''—H; $C_{15}H_{31}CO$ (IIa), $C_{17}H_{35}CO$ (Ст) или $(C_6H_5)_3C$ (Тр). Из 30 *г* Na, 300 *г* C_3H_5OH и 125 *г* *н*-$C_{18}H_{37}J$ получен (Kornblum, Holmes, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 3045) аллилоктадециловый эфир (III), выход 87%, т. кип. 160—161°/1 *мм*, т. заст. 28,7°. Смесь 53 *г* III, 300 *г* HCOOH, 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 5,7 *мл* 82%-ной H_2O_2 выдерживают 16 час. (40°), выливают в воду, извлекают эфиром, гидролизуют, получают I, выход 87%, т. кип. 200—202°/0,8 *мм*, т. пл 71—72° (из ацетона). Из $C_{18}H_{37}ONa$ + α-йодгидрин глицерина, выход I 18%; из *н*-$C_{18}H_{37}J$ + Na-глицерат, выход I 39%, одновременно образуется β-изомер I. Смесь 20 *г* I, 17 *г* $(C_6H_5)_3CCl$ (IV) и в 70 *мл* C_5H_5N нагревают (10 час., 100°), получают II (R' = H; R'' = Тр), выход 91%, т. пл. 57—58° (из сп.); он же образуется из α-монотритилглицерина, K и *н*-$C_{18}H_{37}J$ в бензоле, выход 41%. Действием на р-р 13,5 *г* II (R' + H; R'' = Тр) в 50 *мл* C_5H_5N (при охлаждении) р-ра 7,05 *г* $C_{17}H_{35}COCl$ (V) в 25 *мл* $CHCl_3$ с последующим нагреванием (5 час., 45—50°, затем 3 дня ~20°) получают II (R'=Ст, R''=Тр, выход 85%, т. пл. 48,5—49° (из эф. + CH_3OH); другая модификация, т. пл. 34—34,5° (из ацетона). Аналогично, при применении $C_{15}H_{31}COCl$ (VI) образуется II (R'=IIa; R''=Тр), выход 90%, т. пл. 46—46,5° (из CH_3CH + эф.); другая модификация, т. пл. 30—31° (из ацетона). При кипячении (1 час) этих эфиров с 0,04 н. р-ром NaOH в абс. спирте отщепляется лишь остаток жирной к-ты; наоборот, при гидрогенолизе в диоксане (Pd/норит, 3 часа, 50°, > 1 *ат* H_2) отщепляется лишь тритильный остаток и образуются: II (R'=Ст; R''=H), выход 95%, т. пл. 72—72,5° (из ацетона), и II (R'=IIa; R''=H), выход 94%, т. пл. 69,5—70° (из ацетона). При детритилировании α-тритил-β-ацилпроизводных I действием сухого HCl в петр. эфире происходит миграция ацила из β- в α-положение и образуются: II (R'=H; R''=Ст), выход 90%, т. пл. 70—71,5° (из ацетона) и II (R'=H; R''=IIa), т. пл. 65,5—66° (из ацетона). Из них, нагреванием (2 часа, 100°) с избытком $(C_6H_5)_3CBr$ (VII) в пиридине получены β-тритил-α-ацилпроизводные: II (R'=Тр; R''=Ст), выход 85%, т. пл. 37,5—38°, и II (R' = Тр; R'' = IIa), выход 83%, т. пл. 32—33% (оба из эф. + + CH_3OH); при применении IV вместо VII, выходы гораздо ниже. Оба они легко деацилируются кипячением (2 часа) с 0,06 н. р-ром CH_3ONa в CH_3OH, образуя β-тритилбатиловый спирт (II, R'=Тр; R''=H), выход 81%, т. пл. 48,5—49° (из сп.). Нагреванием I с избытком VII в пиридине (3 часа, 100°) получен дитритилбатиловый спирт (II, R'=R''=Тр), выход 87%, т. пл. 70—71° (из ацетона). К р-ру 2,1 *г* I в 10 *мл* C_5H_5N добавляют при охлаждении 3,40 *г* VI (избегать избытка!) в 10 *мл* $CHCl_3$, нагревают (5 час., 40°), выдерживают 2 дня (~20°), промывают смесью 100 *мл* 0,5 н H_2SO_4 + 10 *мл* ацетона (0°) получают II (R'=R''=IIa), выход 94%, т. пл. 53,5—54° (из ацетона). Тот же продукт образуется при действии VI на монопальмитоил-I, выходы 90%. Аналогично из I (или моностеароил-I) и V получен II (R''=R''=Ст), выходы 89—92%, т. пл. 61,5—62° (из ацетона). Тем же путем получены смешанные диацилпроизводные: II (R'=IIa; R''=Ст), выходы 87—90%, т. пл. 52,5—53°, (из ацетона) и II (R'=Ст; R''=IIa), выходы 86—91%, т. пл. 51—52° (из ацетона). Все диэфиры I плохо растворимы в эфире и ацетоне и легко деацилируются.

Б. Мерков

15532. Структура камеди ладана. Джонс, Нанн (The structure of frankincense gum. Jones J. K. N., Nunn J. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5745—5746 (англ.)

Из 44 *г* камеди *Boswellia carterii* горячим ацетоном извлекается 39% масла, р-р остатка в воде (85°) освобожден от белков действием $Cd(OH)_2$, проведен через иониты, камедевая к-та (I) высажена спиртом, выход 4,8 *г* $[\alpha]^{19}D$ — 8° (*c* 1,0; вода), экв. в. 560. После гидролиза I (16 час., 100°, 1—2 н. H_2SO_4) обнаружены D-галактоза (II), L-арабиноза и 4-O-метилглюкуроновая к-та в соотношении 7 : 1 : 4, а также следы фукозы и рамнозы. После 6 час. гидролиза I обнаружено образование 6-O-β-(4-O-метил-D-глюкуронизил)-D-галактозы, R_{Ga} 0,51 и, по-видимому, альдотриуроновой к-ты, R_{Ga} 0,18. Для II (R = 1) р-ритель этилацетат-CH_3COOH-HCOOH-вода; 18 : 3 : 1 : 4.

А. Лютенберг

15533. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XV. Синтез полностью *транс*-изомера полиацетиленового соединения, выделенного из *Calina vulgaris*. Сообщение XVI. Синтез анациклина. Больман, Инхоффен (Polyacetylenverbindungen XV. Mitteilung. Synthese des «*all-trans*»- isomeren einer aus *Carlina vulgaris* isolierten Polyacetylenverbindung. XVI. Mitteilung: Synthese des Anacyclins. Bohlmann Ferdinand, Inhoffen Eberhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 1, 21—26; № 5, 1276—1281 (нем.)

XV. Для синтеза тридекатриин-(4,6,8)-триен-(2,10,12)-

ола-1 (I)приготовлен ацетат нонатриин-(4,6,8)-ен-(2)-ола-1 (**II**), оказавшийся, однако, слишком неустойчивым. **I** получен исходя из ацетата гептадиин-(4,6)-ен-(2)-ола-1 (**III**) и гексадиен-(3,5)-ина-1 (**IV**). Полученный **I** является полностью-*транс*-изомером, а природный ацетат, по-видимому, 10-*цис*-изомером, Р-ции проводились в отсутствие кислорода и в темноте. Из 0,1 моля 1,6- дихлоргексадиина-2,4 и 0,3 моля $LiNH_2$ получена моно-Li-соль триацетилена; она обработана в жидком NH_3 р-ром 6 *г* акролеина в 20 *мл* эфира. Продукт р-ции растворен в C_6H_6, обработан 0,1 *мл* пиридина и 4 *мл* PBr_3 (0,1 час), смесь разложена льдом, р-р профильтрован через Al_2O_3, сконцентрирован, подкислен лед. CH_3COOH, бензол отогнан, остаток нагрет с 15 *г* K_2CO_3 (100°, 1 час). Хроматографированием продукта из C_6H_6 на Al_2O_3 с вымыванием петр. эфиром + C_6H_6 (10 : 1) получают **II**, при упаривании р-ра взрывает. Окислением **II** в р-ре газообразным O_2 (с добавлением CH_3OH, CuCl, NH_4Cl, HCl и воды) получен диацетат октадекагексаин-(4,6,8,10,12,14)-диен-(2,16)-диола-1,18 (**V**), желтые кристаллы (из CH_3OH), при нагревании чернеют. Из 12 *г* дихлорбутина, аналогично синтезу **II**, получен **III**, выход 2,3 *г*, дает Ag-соль, без р-рителя быстро чернеет. Для синтеза **IV** 15,2 *г* бромистого трифенилаллилфосфония обрабатывают бутиллитием, затем 2,14 *г* пропаргилового альдегида в эфире (20°, 2 часа), **IV** переводят в Cu-соль, разлагают ее р-ром NaCN, отгоняют **IV** с водяным паром. Смесь **III** и **IV** подвергают окислительной димеризации (как при синтезе **V**), образуется диацетат тетрадекатетраин-(4,6,8,10)-диен-(2,12)-диола-1,14 (**VI**), т. пл. 89° (из эф.); из маточного р-ра хроматографированием на Al_2O_3 из C_6H_6 с вымыванием петр. эфиром выделен додекадиин-(5,7)-тетраен-1,3,9,11 (**VII**), т. кип. 70°/0,001 *мм* (т-ра бани), диаддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 198° (из тетрагидрофурана-петр. эф.). Петр. эфиром + C_6H_6 (5 : 1) из Al_2O_3 вымыт **I**, т. пл. 31° (из петр. эф., 40—50°), быстро полимеризуется, аддукт с малеиновым ангидридом (**VIII**), т. пл. 113° (из эф.-петр. эф.). Приведены кривые УФ-спектров **I**, **V**, **VI** и **VIII**, данные УФ-спектров **II**, **III**, **VI** и **VII** и данные ИК-спектра **I**. Я. Нехлин

XVI. Для синтеза анациклина (**IX**)—N-изобутиламида тетрадекадиен-2,4-диин-8,10-овой к-ты, выделенного из *Anacyclus pyrethrum* (РЖХим, 1956, 71833), применена р-ция Виттига (РЖХим, 1955, 34535). Исходными в-вами служили декадиин-4,6-ол-1-(**X**) и метиловый эфир моноальдегида фумаровой к-ты (**XI**). Для получения **X**, 72 *г* пентин-4-ола-1, и 84 *г* пентина-1 в 1 *л* CH_3OH и 350 *г* CuCl, 1050 *г* NH_4Cl и 5 *мл* конц. HCl в 4 *л* воды встряхивали 5 час. с O_2; продукт извлечен эфиром, перегнан в вакууме при 0,001 *мм*, получено: 1) до 60°, 32,8 *г* декадиина-4,6; 2) 80—90°, 51,6 *г* **X**. В остатке 34,4 *г* декадиин-4,6-диола-1,10 (**XII**), т. пл. 46° (из C_6H_6), с α-нафтилизоцианатом (1 час, 100°) дает диуретан $C_{32}H_{28}O_4N_2$ (**XII**), т. пл. 166° из ацетона). **IX**, **XII** и **XIII** образуют при действии света нерастворимые красные полимеризаты. Из 30 *г* **X**, 0,3 *мл* пиридина в 300 *мл* абс. эфира с 18 *мл* PBr_3 (кипячение 3 часа) получен бромид, выход 19,6 *г*, т. кип. 65—75°/ /0,001 *мм*, который с 33 *г* $P(C_6H_5)_3$ в 100 *мл* эфира (120°, 12 час.) образует бромид декадиин-4,6-ил-трифенилфосфония $C_{28}H_{28}BrP$ (**XIV**), выход 90%. Для получения **XI** 20 *г* метилового эфира кротоновой к-ты в 100 *мл* диоксана кипятили с 13 *г* SeO_2 4 часа, выход **XI** 3,1 *г*, т. пл. 41°, т. кип. 80—90°/12 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл 196°. Аналогично получен соответствующий этиловый эфир; ДНФГ, т. пл. 161°. Р-р продукта р-ции 22 *г* **XIV** с экв. кол-вом C_4H_9Li в эфире (перемешивание, 1 час) добавлен к р-ру 4,7 *г* **XI** (кипячение 2 часа), после хроматографирования из C_6H_6 на Al_2O_3 смесью петр. петр. эфира+эфир (10 : 1) вымыт метиловый эфир тетрадекадиен-2,4-диин-8,10-овой к-ты (**XV**); выход неочищ. **XV** 5 *г*, т. пл. 52° (из петр. эф.). Омылением **XV** в петр. эфире встряхиванием (10 час.) с 10%-ным р-ром KOH в водн. CH_3OH получена тетрадекадиен 2,4-диин-8,10-овая к-та, т. пл. 58° (из эф. -петр. эф.), переведенная (с $SOCl_2$) в хлорангидрид, который с изобутиламином (в C_6H_5 образует **IX**, очищ. хроматографированием на Al_2O_3 из C_6H_6 с вымыванием смесью петр. эфира-эфира (1 : 1), т. пл. 122° (из эф.-петр. эф.; 1 : 1) Из 35 *мг* **IX** и 100 *мг* малеинового ангидрида в 1 *мл* C_6H_6 (2 часа 90°) получен аддукт $C_{22}H_{27}O_4N$ (**XVI**), т. пл. 196° (из эф.-петр. эф.). Приведены данные УФ-спектров **IX—XI**, **XV**, ИК-спектра **XI**; кривые УФ-спектров **IX** и **XVI**, ИК-спектров **IX** и **XV**. Все р-ции проведены в среде чистого N_2; все т-ры кипения отвечают т-рам воздушной бани. Сообщение XIV См. РЖХим, 1957, 4253. А. Лютенберг

15534. Ацетиленовые соединения из природных источников. Уэйлс (The occurrence of acetylenic compounds in nature. Wailes P. C.), Rev. Pure and Appl. Chem., 1956, **6**, № 2, 61—98 (англ.)

Обзор работ по выделению природных ацетиленовых соединений и по установлению их строения. Библ. 89 назв. В. Ш.

15535. Полный синтез α-элеостеариновой кислоты. Кромби, Джэклин (Total synthesis of α-elaeostearic acid. Crombie L., Jacklin A. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 38, 1186—1187 (англ.)

Синтезом доказано, что природная α-элеостеариновая к-та является октадекатриен-*цис*-9, *транс*-11, *транс*-13-овой к-той (I). Гептен-*транс*-2-аль по р-ции Реформатского с бромистым пропаргилом образует 4-оксидецен-*транс*-5-ин-1, выход 52%, т. кип. 69—72°/0,06 *мм*, n_D^{23} 1,4630; соответствующий хлорид (с PCl_3) при нагревании с 20%-ным спирт. KOH дает неустойчивый декадиен-3-,*транс*-5-ин-1 (**II**), т. кип. 56—58°/4 *мм*, $n^{27}D$ 1,5052, Na-производное **II** в жидком NH_3 с 1-хлор-7-йодгептаном (**III**) (W. F. Huber, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2730) дает 1-хлоргептадекадиен-10-*транс*-12-ин-8 (**IV**), выход 53%, т. кип. 132—135°/0,05 *мм* $n^{31}D$ 1,5112. Гептандиол-1,7-(**V**) (т. пл. 20°), необходимый для синтеза **III**, получен по схеме:

$$ClCH_2CH(CH_2)_2CH_2O \xrightarrow{NaNH_2/NH_3} HC \equiv C(CH_2)_2OH \rightarrow$$

(дигидропиран (HC_5H_8O))

$$\xrightarrow[\text{NaNH}_2\text{ окись этилена}]{} HO(CH_2)_2C \equiv C(CH_2)_3OC_5H_8O \xrightarrow{H+}$$

$$\rightarrow HO(CH_2)_2C \equiv C(CH_2)_3OH\ (VI) \xrightarrow{H_2/Ni} V;$$

выходы (по стадиям) 72, 82, 91 и 87%; **VI**, т. кип. 115—124°/0,1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4839. Йодид, соответствующий **IV** (из **IV** и NaJ), со спирт. NaCN дает цианид, выход 51% (считая на **IV**), т. кип. 148—152°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5058, омыляющийся при кипячении с 20%-ным водно-спирт. KOH в октадекадиен-11,13-ин-9-овую к-ту (**VII**), выход 80%, т. пл. 45—46° (очищается через смешанные кристаллы с мочевиной); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 62—63°. При частичном гидрировании **VII** получена **I**, т. пл. 47°, превращающаяся под действием J_2 и света в сполна-*транс*-кислоту, т. пл. 71°, т-ры плавления смешанных проб и ИК-спектры природных α- и β-кислот идентичны полученным. Приведены ИК-спектры **II** и **VI** и максимумы поглощения **I**, **II**, **IV**, цианида **IV** и **VII**. О. Охлобыстин

15536. Химическое исследование харонинсерной кислоты. Эгами, Асахи, Такахаси, Судзуки, Сиката, Нисидзава (Chemical studies on charoninsulfuric acid. Egami Fujio, Asahi Tadashi, Takahashi Noriko, Suzuki Sakaru, Shikata Shogo, Nisizawa Kazutosi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 9, 685—689 (англ.)

Экстрагированием высушенной слизи моллюска *Charonia lampas* насыщ. р-ром NaCl (80°, 3 часа) или 1,7%-ной HCl-к-той (40°, 30 мин.) получена харонинсерная к-та (I) — смесь полисульфатов глюканов с 1—18% S. Фракции I, содержащие больше 5% S, при десульфировании нагреванием с 1—1,5%-ным р-ром HCl в CH_3COOH дают полисахарид харонин (II). При нейтр-ции CH_3COOH р-ра II в реактиве Швейцера выпадает нерастворимый в воде глюкан с β-1-4′-связями; из фильтрата при добавлении CH_3OH выпадает растворимый в воде глюкан, содержащий как β-1-4′, так и α-1-4′-связи, близкий к амилозе; его тем больше, чем меньше содержание S в I. Л. Май

15537. Химия сантонина. Часть I. Некоторые продукты перегруппировки сантонинов. Коккер, Мак-Мерри (The chemistry of santonin. Part I. Some rearrangement products of the santonins. Cocker Wesley, McMurry T. B. H.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4430—4435 (англ.)

Получены ацетаты двух новых изомеров десмотропосантонина $C_{17}H_{20}O_4$ с *транс*-примыканием лактонного кольца. При действии $CH_3COCl + (CH_3CO)_2O$ на сантонин (I) образуются ацетат 8β (H), 7α (H), 11α (H)-десмотропосантонина (II) и 3-ацетоксиэудесма-3,5,7 (11)-триен-6,13-олид («енолацетат») (III). При действии $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 II изомеризуется в *цис*-лактон-ацетат 6α (H), 7α (H), 11α (H)-десмотропосантонина, т. пл. 155—156° (из сп.). Гидролиз II (KOH + CH_3OH, 24 часа, ~20°) приводит после подкисления к 6α (H), 7α (H), 11α (H)-десмотропосантонину, т. пл. 194°. При действии 1 н. р-ра HCl в CH_3OH на III образуется (с отщеплением CH_3CO-группы) метиловый эфир $C_{16}H_{20}O_3$ (IV), т. пл. 150—151° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ — 416,1° (*c* 0,92). Гидролиз IV (0,5 н. р-р HCl в CH_3OH + вода, 1 : 1. 50°, 1 час) приводит к 3-оксоэудесма-4,6,11-триен-13-овой к-те (V), т. пл. 176—177° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 268° (*c* 0,52), кипячение ее $(CH_3CO)_2O + CH_3COCl$ приводит к III. При обработке 11β (H)-сантонина (VI) аналогично I образуется в основном ацетат 6α (H), 7α (H), 11β(H)-сантонина (*цис*-лактон) (VII), т. пл. 155—156°. В опытах с тщательно очищ. CH_3COCl из VI получен III и небольшое кол-во ацетата 6β (H), 7α (H), 11β (H)-десмотропосантонина (*транс*-лактон) (VIII), пластинки, т. пл. 116°, $[\alpha]^{21}D$ + 12,6° (*c* 1,2). Перекристаллизация VIII из спирта приводит к второй форме (иглы, т. пл. 124—125°); т. пл. смеси 116—117°. VIII легко превращается в VII, а VI в I (ср. РЖХим, 1956, 39732). 10 *г* I+$(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl (по 20 *мл*) кипятят 2,5 часа и выпаривают в вакууме, смесь кристаллов II (иглы) и III (ромбы) разделяют вручную, выход II 5,4, т. пл. 180° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ + 85,8° (*c* 0,91), выход III 2,5 *г*, т. пл. 135° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 242,0° (*c* 1,9). Из 10 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, 10 *мл* 40%-ного HCHO и 2 *г* CH_3COONa с добавлением спирта до гомогенизации (охлаждение, 1 час) получают этиловый эфир метиленацетоуксусной к-ты $C_7H_{10}O_3$ (винилог IV и V), выход 2,5 *г*, т. кип. 176—177°/38 *мм*, $n^{18,8}D$ 1,4522. Приведены УФ- и ИК-спектроскопич. данные и значения $[M]D$ для полученных в-в. Все [α] определены в $CHCl_3$). (О номенклатуре и обозначении абс. конфигураций см. РЖХим. 1956, 19392.) Р. Топштейн

15538. Компоненты подофиллина. XVII. Ионные производные подофиллотоксина и пелтатинов. Шреккер, Мори, Хартуелл, Лейтер (Components of podophyllin. XVII. Ionic derivatives of podophyllotoxin and of the peltatins. Schrecker Anthony W., Maury Priscilla B., Hartwell Jonathan, L., Leiter Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6565—6568 (англ.)

В поисках противоопухолевых средств синтезирован ряд растворимых в воде в-в — производных подофиллотоксина (I), пикроподофилина (II), α-пелтатина (III) и β-пелтатина (IV). Из 4,14 *г* I и 6,9 *г* ангидрида никотиновой к-ты (V — к-та) в 20 *мл* C_5H_5N (20°, 24 часа) получен эфир (VI), выход 96%, т. пл. 177—178° (из хлф.-сп.), $[\alpha]^{21}D$ —112° (*c* 0,63); Йодметилат VI, выход 76%, т. пл. 142—144° (из CH_3OH-этилацетата), после затвердевания, т. пл. 208—210°, $[\alpha]^{21}D$ —55° (*c* 0,10; CH_3OH); метосульфат VI, выход 67%, т. пл. 171—172°, после затвердевания, т. пл. 208—211°, $[\alpha]^{21}D$ —95° (*c* 1,00; CH_3OH); при нагревании водн. р-ра образуется осадок с т. пл. 122—123° и тригонеллин (VII). Аналогично VI с ангидридом изоникотиновой к-ты (VIII — к-та) получен I-изоникотинат (IX), выход 94%, т. пл. 187,2—187,6° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ —123° (*c* 0,75), при действии $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне медленно образует бисульфат N-метилизоникотиновой к-ты (X — к-та), выход 72%, т. пл. 168,3—169,5° (из CH_3OH-ацетона). Из IX и CH_3J в $CHCl_3$ образуется «основной йодид X» $2\,C_7H_7O_2N \cdot HJ$, т. пл. 253—257° (из CH_3OH-этилацетата). Нагреванием 5 *г* I с 12 *г* янтарного ангидрида в 50 *мл* C_5H_5N (1 час) синтезирован кислый сукцинат I, выход 89%, т. пл. 104—135° (из CH_3OH + вода), с $(CH_3)_2CHNH_2$ (XI) в смеси спирта и эфира образует соль, выход 70%, т. пл. 141—143° (из сп. + эф.), $[\alpha]^{19}D$ —103° (*c* 1,02; вода). Кислый глутарат I, выход 95, т. пл. 90—120°, соль с XI, выход 82%, т. пл. 145—148° (разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —99° (*c* 1,01; вода). Нагреванием 10 *ммолей* I и 10,5 *ммолей* фталевого ангидрида в 10 *мл* C_5H_5N (2 часа) синтезирован бифталат I, выход 73%, т. пл. 143—145° (из CH_3OH), $[\alpha]^{19}D$ —157° (*c* 0,98), соль с XI, выход 97%, т. пл. 137—139° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —91 (*c* 0,61; вода). Эфир II и V, выход 100%, т. пл. 200,5—201,5 (из хлф.-сп.), $[\alpha]^{22}D$ +30° (*c* 1); при действии $(CH_3)_2SO_4$ медленно образует бисульфат VII, выход 97%, т. пл. 202,5—203,5° (из CH_3OH-этилацетата). Из VII и 2 н. H_2SO_4 в CH_3OH получены тот же бисульфат, а также сульфат VII, выход 97%, т. пл. 202—204° (из CH_3OH-этилацетата). Пикрат VII, т. пл. 204—205° (из воды), при кристаллизации из 95%-ного спирта образует «основной» пикрат, т. пл. 243—244° (из сп.). Хлораурат VII, т. пл. 202—204° (из 2 н. HCl). Кислый сукцинат II, выход 95%, т. пл. 201,5—202° (из хлф.-сп.), $[\alpha]^{20}D$ +25° (*c* 1,00; C_5H_5N); соль с XI, т. пл. 192—196° (из CH_3OH-эф.-пентана), $[\alpha]^{20}D$ +20° (*c* 0,99; C_5H_5N). Бромистый изотиуроний -эпи (?) -подофиллоксин получается при кипячении 0,41 *г* $(NH_2)_2CS$ и 2,40 *г* бромида I в 10 *мл* абс. спирта (10 мин.), выход 54%, т. пл. 150°, $[\alpha]^{20}D$ —172° (*c* 0,50; сп.), —168° (*c* 0,50; вода). Кипячением (10 мин.) 1 *г* III с 1,2 *мл* $ClSO_3H$ +4 *мл* C_5H_5N + 10 *мл* CCl_4 получена ди-К-соль дисульфата III $C_{21}H_{18}O_{14}S_2K_2$. выход 0,38 *г* (из 75%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ —88° (*c* 1,00; вода), при гидролизе 2 н. HCl образует III. Эфир IV и V, выход 94%, т. пл. 124—136° (из сп.-воды), $[\alpha]^{19}D$ —140° (*c* 0,56); йодметилат, выход 81%, т. пл. 230—233° (из CH_3OH-хлф.-этилацетата), $[\alpha]^{19}D$ —84° (*c* 0,51; CH_3OH). Эфир IV и VIII, выход 97%, т. пл. 134—135° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —134° (*c* 0,86). К-соль сульфата IV (R′ = H) синтезирована кипячением 2 *г* XI, 1,2 *мл* $ClSO_3H$ и 4 *мл* C_5H_5N в 10 *мл* $CHCl_3$ 10 мин. Продукт осажден эфиром и обработан р-ром K_2CO_3 до pH 8, при насыщении р-ра KCl выпало масло, которое после переосаждения тем же способом и извлечения спиртом дало 2,46 *г* соли $C_{22}H_{21}O_{11}SK$, $[\alpha]^{21}D$ —99° (*c* 1,00; вода), при кипячении с 2 н. HCl образует IV. Эфир IV-B и V, выход 74%, т. пл. 202,3—203,6° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ —21° (*c* 1,00); йодметилат, выход 96%, т. пл. 165—180° (из хлф.-этилацетата). [α] в $CHCl_3$. Т-ры плавления исправлены. Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 16261. Б. Токарев

15539. Галлофлавин. Часть II. Гримшоу, Хейуэрт, Пиндред (Galloflavin. Part II. Grimshaw James, Haworth Robert D., Pin-

d r e d. H. K.), J. Chem. Soc., 1955, March, 833—837 (англ).

Исследовалось строение изогаллофлавина (I). Превращение галлофлавина в I действием KOH в атмосфере N_2 приводит к почти колич. выходу I. Восстановление метилированного и декарбоксилированного I над PdO приводит к гексагидро-I, т. е. 3,4-дигидро-3-(2′-оксиэтил)-5-6.7-триметоксиизокумарину (II). Правильность предложенного ранее строения I (Часть I, J. Chem. Soc., 1952, 1583) подтверждена окислением II с образованием 3,4-дигидро-5,6,7-триметоксиизокумаринил-3-уксусной к-ты (III), строение которой установлено ее синтезом из 3-диазоацетил-5,6,7-триметоксиизокумарина (IV). Изложены соображения о возможном механизме образования галлофлавина из галловой к-ты. Взвесь 2 *г* IV в 10 *мл* спирта обрабатывают 1 *г* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, выход α-этоксикетона 2*г*, т. пл. 122—123° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т.пл. 236—237° (из лед. CH_3COOH). Тем же путем получают α-бензилоксикетон (V), т. пл. 145—146°; ДНФГ; т. пл. 210—211°. Из 0,5 *г* V+1,5 *г* $ZnCl_2$+1,5 *г* Na_2SO_4 в 30 *мл* C_2H_5SH (0°, 18 час.). Отогнав избыток C_2H_5SH в вакууме, взбалтывают остаток с 0,5 н. HCl и эфиром. Из эфирного слоя получают диэтилмеркапталь 3-бензилоксиацетил-5,6,7-триметоксиизокумарина (VI), масло; аналогично изготовлен соответствующий этиленмеркапталь $C_{23}H_{24}O_6S_2$ (VII), т. пл. 133—134° (из сп.). Р-р 1 *г* VI или VII в 100 *мл* спирта кипятят 18 час. с 12 *г* скелетного Ni; хроматографированием р-ра продукта в C_6H_6 на Al_2O_3 с вымыванием C_6H_6 выделяют 3-этил-5,6,7-триметоксиизокумарин (VIII), т. пл. 69—70° (из C_6H_6-петр. эф.) При нагревании с р-ром NH_3 в CH_3OH (120°, 3 часа) дает 3-этил-5,6,7-триметоксиизокарбостирил, т. пл. 171—171,5° (из CH_3OH). Р-р 0,25 *г* декарбоксилированного I в 30 *мл* 90%-ной CH_3COOH гидрируют над 0,02 *г* PdO (50°, 2 часа), выход II 0,15 *г*, т. пл. 83—84° (из C_6H_6-петр. эф.) К кипящему р-ру 2 *г* IV в 50 *мл* сухого *трет*-C_4H_9OH прибавляют р-р 1 *г* C_6H_5COOAg в 7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и кипятят 30 мин., избыток Ag-соли разлагают HCOOH, продукт хроматографируют (см. выше), выделяют *трет*-бутиловый эфир 5,6,7-триметоксиизокумаринил-3-уксусной к-ты (IX), выход 1 *г*, т. пл. 100—101° (из циклогексана). 0,12 *г* IX+3 *мл* CH_3COOH+1 *мл* конц. HCl +1 *мл* воды кипятят 2 часа. Продукт метилируют CH_2N_2, получают метиловый эфир 5,6,7-триметоксиизокумаринил-3-уксусной к-ты, т. пл. 127—128° (из C_6H_6-петр. эф.). III получена двумя способами: а) 0,84 *г* IX в 25 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над Pd/C (50°, 12 час.), полученный сироп гидролизуют кипячением (2 часа) с 15 *мл* CH_3COOH +5 *мл* HCl +5 *мл* воды, выход II 0,6 *г*; б) к р-ру 85 *мг* II в 1 *мл* CH_3COOH+3 *мл* воды +0,5 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют (2 часа охлаждение) р-р 70 *мг* $K_2Cr_2O_7$ в 10%-ной CH_3COOH, нагревают (30 мин., 100°), выход III 45 *мг*; в обоих образцах III диморфна, т. пл. 140—141°, затем 155—156° (из 5%-ной CH_3COOH). Метилирование любой из форм CH_2N_2 приводит к метиловому эфиру III, т. пл. 109—110° (из C_6H_6-петр. эф.). Р. Топштейн

15540. Галлофлавин. Часть III. Положение карбоксильной группы в изогаллофлавине и синтез триметилбревифолина. Гримшоу, Хейуэрт (Gallo-flavin. Part III. The position of the carboxyl group in isogalloflavin and a synthesis of trimethylbrevifolin. G r i m s h a w J a m e s, H a w o r t h R o b e r t D.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 418—422 (англ.)

Продолжалось исследование строения изогаллофлавина (I), в котором оставалось невыясненным положение COOH-группы в фурановом кольце. Превращением три-O-метилизогаллофлавина (II) в 5,6,7-триметокси-5′-пропилфуран-(3′,2′,—3,4)-изокумарин (III) и щел. гидролизом III с образованием 3-ацетил-4,5,6-триметоксифталида, 4,5,6-триметоксифталид-3-карбоновой к-ты, метил-*н*-пропилкетона и *н*-масляной к-ты доказано, что COOH-группа занимает положение 5. Это подтверждено также получением хлормеркурипроизводного II, которое дают только α-фуранкарбоновые к-ты. II получен действием метилсульфата (IV) на метиловый эфир I с последующим омылением сложного эфира. Тем же способом получено тетра-O-метильное производное галлофлавина. На основе строения I для галлофлавина предложена ф-ла (V). Синтезом, описанным вкратце ранее (РЖХим, 1955, 48780), три-O-метилбревифолин (VI) идентифицирован как 5,6,7-триметокси-(2′,1′-3,4)-циклопентено-5′-он-изокумарин. К взвеси 0,5 *г* V и 4 *г* K_2CO_3 в 20 *мл* ксилола прибавляют 1,5 *мл* IV, кипятят 4 часа, прибавляют еще 1,5 *мл* IV, кипятят 12 час., охлаждают и выливают в разб. HCl. Ксилол отгоняют с паром, выход тетра-O-метилгаллофлавина 0,3 *г*, т. пл. 236—237° (из CH_3COOH). При обработке I кипящим CH_3OH (100 ч.), содержащим 1% H_2SO_4, образуется сложный метиловый эфир, т. разл. 300—305°. К взвеси 5 *г* этого эфира и 30 *г* K_2CO_3 в 130 *мл* ацетофенона прибавляют 15 *мл* IV, нагревают (130—140°, 4 часа), прибавляют еще 15 *мл* IV, нагревают 6 час. К охлажд. смеси, вылитой в разб. HCl, приливают 50 *мл* петр. эфира и отделяют тетра-O-метилизогаллофлавин (VII) фильтрованием, выход 4 *г*, т. пл. 231—232° (из толуола). Щел. гидролиз VII приводит к II, 264—265° (из 50%-ной CH_3COOH). При кипячении с 20 ч. $SOCl_2$ (2 часа) II дает хлорангидрид (VIII), т. пл. 217—218° (из толуола). С NH_3 (*d* 0,88) VIII дает амид II, т. пл. 258—259° (из 50%-ной CH_3COOH). При растворении в миним. кол-ве горячего спирта VIII дает этиловый эфир II, т. пл. 170—171° (из сп.). В тех же условиях получен *н*-бутиловый эфир II, т. пл. 129—130° (из *н*-C_4H_9OH). К 0,2 *г* VIII в 20 *мл* диоксана прибавляют 10 капель $(CH_3)_3N$ и 10 капель C_2H_5SH, спустя 8 час. образуется осадок. Смесь выливают в воду, осадок растворяют в горячем C_6H_6 и осаждают горячим петр. эфиром этилтиоловый эфир II, т. пл. 166—167°. 4,7 *г* $CdCl_2$ прибавляют к 1,2 *г* Mg и 5,5*г* C_2H_5Br в 50 *мл* эфира (0°) и размешивают 30 мин. Эфир выпаривают в атмосфере N_2, прибавляют 40 *мл* C_6H_6, выпаривают почти досуха и, прибавив еще 40 *мл* C_6H_6, извлекают $(C_2H_5)_2Cd$ кипячением с размешиванием (N_2). Половину полученного экстракта прибавляют к 3,5 *г* VIII в 150 *мл* горячего C_6H_6; после прекращения начальной р-ции смесь кипятят при размешивании (2 часа, N_2). Охладив, прибавляют лед и разб. HCl, разбавляют $CHCl_3$ и отделяют органич. слой. Остаток, полученный после выпаривания р-рителей, кипятят 1 час с 80*мл* ацетона и 40*мл* воды. Прибавив воду, выпаривают ацетон. Остаток извлекают $CHCl_3$. После выпаривания остается масло, кристаллизующееся при прибавлении CH_3OH, выход 5,6,7-триметокси-5′-пропионилфуран-(3′, 2′-3,4)-изокумарина (IX) 0,75 *г*, т. пл. 207—208° (из *н*-C_4H_9OH, затем из сп.); *п*-нитрофенилгидразон, т. разл. 281—282° (из CH_3COOH). Р-р IX в горячем CH_3OH дает с реактивом Брейди нерастворимый темнокрасный осадок. 0,7 *г* IX растворяют в 15 *мл* толуола и кипятят 10 час. с 5 *г* амальгамы Zn+15 *мл* воды + 1,5 *мл* конц. HCl, прибавляя каждый час еще по 1 *мл* к-ты. Смесь разбавляют $CHCl_3$ и водой и получают из органич. слоя III в виде масла (не дает р-ции Брейди), дающего при 190° (т-ра бани)/0,05 *мм* затвердевающий дистиллат, выход 0,13 *г*, т. пл. 135—136° (из CH_3OH). К 0,6 *г* II и 0,21 *г* $KHCO_3$ в 20 *мл* воды прибавляют 0,57 *г* $HgCl_2$ в 15 *мл* воды и нагревают на паровой бане 3 часа; постепенно выпадает хлормеркурипроизводное II, т. разл. 255°

(из HCO N$(CH_3)_2$), дающее при кипячении с 2 н. HCl и CH_3OH 5,6,7-триметокси-(3′, 2′-3,4)-фуранизокумарин, т. пл. 130—132°. При медленном прибавлении 3 молей CH_2N_2 в 60 *мл* эфира к 1,5 *г* стертого в порошок хлористого 5,6,7-триметокси-4-изокумаринилацетила кристаллизуется 4-(3-диазо-2-кетопропил)-5,6,7-три-О-метоксиизокумарин (X), выход 1,3 *г*, т. разл. 140—141° (из C_6H_6-петр. эф.). К р-ру 1,2 *г* **X** в 70 *мл* CH_3OH медленно (1,5 часа) прибавляют отфильтрованный р-р 0,5 *г* C_6H_5COOAg в 4 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и оставляют стоять 1 час. После кипячения с углем и небольшим кол-вом HCOOH фильтруют и выпаривают. Остаток разбавляют водой, осадок извлекают эфиром. Выход метилового эфира β-(5,6,7-триметокси-4-изокумаринил)-пропионовой к-ты 0,69 *г*, т. пл. 97—98° (из CH_3OH). Кипячение (2 часа) 0,5 *г* этого эфира со смесью 4 *мл* конц. HCl, 1 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* воды приводит к свободной к-те, выход 0,35 *г*, т. пл. 179—180° (из бзл.). 0,2 *г* полученной к-ты кипятят 1 час с 1 *г* P_2O_5 в 20 *мл* C_6H_6, выливают на лед, отделяют органич. слой и присоединяют к нему $CHCl_3$, которым промыли водн. слой. Выход **VI** 0,12 *г*, т. пл. 212—213° (из CH_3OH при вымораживании); 2,4-динитрофенилгидразон, т. разл. 294—296° (из этилацетата); *n*-нитрофенилгидразон (получен в среде CH_3-COOH), т. разл. 284—286° (из анизола). Р. Топштейн

15541. Синтез гексаметилового эфира апогоссипола. Эдуардс, Кашо (Synthesis of apogossypol hexamethyl ether. Edwards J. D., Jr., Cashaw J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3224—3225 (англ.)

Синтезирован 2,2′-*бис*-(5-изопропил-1,6,7-триметокси-3-метилнафтил) (I), первичный продукт расщепления госсипола (Adams и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 2193). Формилированием 3-изопропил-1,2-диметоксибензола получают 2-изопропил-3,4-диметоксибензальдегид (II), т. кип. 98—102°) 0,13 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190—192°. При окислении II образуется 2-изопропил-3,4-диметоксибензойная к-та. Из II и $(C_2H_5OCOCH_2)_2$, по р-ции Штоббе с последующим замыканием кольца (CH_3COONa, $(CH_3CO)_2O$) и омылением синтезируют 1- окси-5-изопропил-6,7-диметокси-3-нафтойную к-ту (III), т. пл. 226—227°. III восстанавливают $LiAlH_4$ в 3-оксиметил-5-изопропил-6,7-диметоксинафтол -1, т. пл. 207—209°, который гидрогенолизом с Pd/C в CH_3OH в присутствии следов HCl (к-ты) переводят в 5-изопропил-6,7-диметокси-3-метилнафтол-1 (IV), т. пл. 129—130°. Из IV окислительной конденсацией в присутствии $FeCl_3$ в диоксане получают 2,2′-*бис*-(5-изопропил-6,7-диметокси-3-метилнафтол-1), т. пл. 271—275°, который затем метилируют в I, т. пл. 277—279°. Конденсация в положение 4 не может иметь места из-за пространственных затруднений. Г. Челпанова

15542. Химия растений Западной Австралии. IX. Состав экстракта древесины ***Eucalyptus diversicolor*** **F. Muell.** Майкл, Уайт (The chemistry of Western Australian plants. IX. Extractives from the timber of *Eucalyptus diversicolor* F. Muell. Michael M., White D. E.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 3, 359—364 (англ.)

Стружки извлекались CH_3OH с последующим сгущением в вакууме (атмосфера N_2, 50°); экстракт содержит 2,6% эллаговой к-ты (I), и водорастворимые танниды. Осаждением водой выделен красный пигмент, выход 1,6—2,3% (от веса древесины), приблизительная ф-ла $C_{110}H_{110}O_{50}$. В молекуле пигмента ацетилируется 25 атомов O, из них 18 находятся в фенольных OH-группах (р-ция с CH_2N_2). Метиловый эфир пигмента (II) содержит 22 CH_3O- и одну CO-группу. В ацетате пигмента 4 CH_3O-группы; 2 OH-группы этерифицированы остатками галловой к-ты (связанной I в пигменте не содержится); остальные 16 атомов O, по-видимому, входят в фурановые или пирановые кольца. При сплавлении пигмента с щелочью образуется протокатеховая к-та. I выделена и из древесины *E. regnans* F. Muell; красные образцы содержат также пигмент, отличный от пигмента II, т. размягч. выше 240°, $[\alpha]^{25}D +72°$ (*c* 1,1; C_5H_5N). Диацетат II, т. размягч. выше 230°; оксим II, т. размягч. выше 250°. Сообщение VIII см. РЖХим, 1954, 23665. Р. Топштейн

15543. Красящие вещества из тлей (*Aphididae*). XIII. Структура эритроафинов. Браун, Колдербанк, Джонсон, Джоши, Куэйл, Тодд (Colouring matters of the *Aphididae*. Part XIII. The structure of the erythroaphins. Brown B. R., Calderbank A., Johnson A. W., Joshi B. S., Quayle J. R., Todd Alexander R.), J. Chem. Soc., 1955, March, 959—965 (англ.)

Для стереоизомерных эритроафинов-*fb*(I) и *sl*(II) $C_{30}H_{22}O_8$ — пигментов гемолимфы мертвых *Aphididae*, предложены две возможные структурные ф-лы, отличающиеся одна от другой положением ангулярной метильной группы. Входящая в эти ф-лы структура 4,9-диоксипериленхинона-3,10 (ДПХ) предложена на основании результатов сплавления I и II с Zn-пылью, окисления, присоединения Br, NH_3 и аминов и данных спектроскопич. исследований, приведенных в прежних сообщениях. Из 8 атомов O в I и II четыре входят в состав ДПХ, а остальные четыре должны входить в состав эфиров типа диоксана (ДА) или диоксолана (ДБ), так как в I и II нет гидроксильных и карбонильных групп, не входящих в ДПХ, перекисных цепочек и метокси-групп. Небольшие кол-ва AgJ, образующиеся при определении CH_3O-групп по Цейзелю, объясняются побочными р-циями в жестких условиях определения.

I, II — R=H, R′=CH_3 или R=CH_3, R′=H; ДА; ДБ

Предполагается, что ДА или ДБ должны быть симметрично расположены в молекуле пигментов I и II, создавая скелет частично гидрированного коронена. Наличие ДА или ДБ доказывают расщеплением I и II $ZnCl_2$ и H_2SO_4, при котором образуется ацетальдегид (III) и не образуется других летучих карбонильных соединений. Расщепление под действием $ZnCl_2$ проходит при высокой т-ре и выделяющийся III вступает в различные побочные р-ции. При расщеплении под действием H_2SO_4 из I образуется 1,65 моля III, а из II 0,75 моля III. Следовательно в I должны находиться две изолированные группы ДА или ДБ, каждая из которых дает по 1 молю III. Разница в кол-ве III, выделяющегося при обработке I и II H_2SO_4, объясняется тем, что у I оба диоксановых (или диоксолановых) цикла находятся в *цис*- сочленении, а у II один в *цис*, а другой в *транс*-сочленении. При окислении I и II по Куну—Роту образуется ~4 моля CH_3COOH, так как пространственные затруднения для отщепления III из II при окислении C-атома, связанного с ангулярной CH_3-группой, исчезают. Структура I и II подтверждается результатами окисления этих в-в HNO_3, при котором образуется только $(COOH)_2$ и меллитовая к-та. Предполагается, что в I и II присутствует шестичленный цикл ДА, а не ДБ, поскольку последний редко бывает в *транс*-сочленении, и переход II в I в результате облучения не мог бы иметь места. С диоксановым циклом переход *цис*-сочленения в *транс*-(II→I) проходит легко. Образование комплексов тетраацетилдигидроэритроафина-

fb(IV) с $FeCl_3$ и $AlBr_3$ (подобно диоксану) и отсутствие дибромэтана в продуктах р-ции I или II с HBr в CH_3COOH в различных условиях не является подтверждением или опровержением предлагаемой структуры I и II. ИК-спектры I и II (J. Chem. Soc., 1951, 2633) соответствуют предложенной структуре. Смешивают 943 *мг* II с 20 *г* $ZnCl_2$ и нагревают 45 мин. до 300° при 10^{-3} *мм*. Собирают III и смешивают с 0,3% р-ром димедона, через 3 недели получают продукт присоединения, выход 43 *мг*. Смесь 1 *г* I и 30 *г* $ZnCl_2$ нагревают 45 мин. при 280°/10^{-3} *мм*, получают 2,4-динитрофенилгидразон III (V), выход 24 *мг*. Нагревают 50 *мг* II и 15 *мл* 62%-ной H_2SO_4 12 час. при 120°, пропуская ток N_2 и поглощают р-ром 2,4-динитрофенилгидразина, получают V, выход 0,77 моля. Из 50 *мг* I получают 1,65 моля V. Р-р IV и $FeCl_3$ в $(CH_3CO)_2O$ при нагревании дают комплекс, который разлагается водой, а в конц. H_2SO_4 дает спектр I. К р-ру 166 *мг* IV в C_6H_6 добавляют 1,67 $AlBr_3$ в 25 *мл* C_6H_6. Полученный осадок комплекса кипятят с 50 *мл* C_6H_6 3 часа и р-р выливают в 200 *мл* воды, после хроматографирования получают IV, выход 18 *мг*. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 75078. Н. Швецов

15544. Красящие вещества австралийских растений. V. Гемокорин; химия агликона. Кук, Сигал (Colouring matters of Australian plants. V. Gaemocorin. The chemistry of the aglycone. Cooke R. G., Segal W.), Austral J. Chem. 1955, 8, № 3, 413—421 (англ.)

Исследовалось строение агликона (I), входящего в состав гемокорина (См. сообщение IV, РЖХим, 1956, 16184). Окисление ($KMnO_4$ в ацетоне) его диметилового эфира «В» дает желтый циклич. ангидрид «В» (II), т. пл. 157° (из сп.), изомерный ангидриду «А», $C_{20}H_{14}O_5$ (III), полученному ранее из диметилового эфира «А». Неустойчивая к-та, образующаяся при подкислении р-ра II в щелочи, с CH_2N_2 образует диметиловый эфир (IV), т. пл. 125,5—126° (из CH_3OH). Дальнейшее окисление II ($KMnO_4$) дает к-ту, т. пл. 185°, содержащую —OCH_3-группу; после гидролиза получена к-та, т. пл. 259°, превращенная в метиловый эфир $C_{21}H_{18}O_8$, т. пл. 123—124° (из CH_3OH). Из маточного р-ра после окисления II или III извлечено эфиром масло, превращенное (обработкой CH_2N_2 и последующим кипячением с анилином в анилид фенилимиддифенил-2,3,4-трикарбоновой к-ты $C_{27}H_{18}N_2O_3$, т. пл. 252—253° (из (C_6H_6). Авторы считают I диоксиметоксифенилперинафтеноном. 4-оксиперинафтенон-1(V) получен методом, описанным ранее для 9-оксиизомера (Koelsch C. F., Anthes J. A., J. Organ. Chem., 1941, 6, 558), без выделения промежуточного стирилкетона и с применением двойного кол-ва $AlCl_3$ исходя из хлорангидрида коричной к-ты и α-нафтилметилового эфира, т. разл. V ~260° (из сп. или лед. CH_3COOH). Неочищ. V метилируют ($(CH_3)_2SO_4$+K_2CO_3, в ацетоне); смесь эфиров хроматографируют из C_6H_6 на SiO_2, получают 7-метоксиперинафтенон-I(VI), т. пл. 132—133° (из бзл.-петр. эф.), и 4-метоксиперинафтенон (VII). Кипячением смеси 24 *г* 4-метокси-1-бензоилнафталина+10 *мл* $CH_2BrCOOC_2H_5$+25 *мл* C_6H_6 +25 *мл* толуола +6*г*Zn+ следы йода (6 час.) с последующим гидролизом продукта спирт. р-ром KOH получена β-(4-метокси-1-нафтил)-коричная к-та (VIII), выход 2 *г*, т. разл. 228—229° (из сп.). 1,1 *г* VIII растворяют в 15 *мл* конц. H_2SO_4; выпадают кристаллы 6-метокси-3-фенилперинафтенона-1 (IX) выход 0,96 *г*, т. пл. 167—168° (из бзл.-петр. эф.). Кипячение 0,25 *г* IX с 20 *мл* спирта +20 *мл* воды+10 *мл* конц. H_2SO_4 (6 час.) приводит к выпадению оксониевой соли. При подкислении ее р-ра в разб. щелочи выделяется 6-окси-4-фенилперинафтенон-1(X), т. разл. 269° (из ацетона). Метилирование X дает смесь эфиров, в том числе изомер IX наименее растворимый)—6-метокси-4-фенилперинафтенон-1 (XI), т. пл. 214—215° (из бзл.-петр. эф.) Окисление XI ($KMnO_4$ в ацетоне) приводит, по-видимому, к 4-метокси-2-фенилнафталевому ангидриду (XII), т. пл. 195—196° (из лед. CH_3COOH); после затвердевания плавится при 205—206°. Приведены кривые УФ-спектров I, его диацетата, II, диметилового эфира III, монометиловых эфиров «А» и «В», XI, XII и 2-оксиперинафтенона, а также данные УФ-спектров для II, IV, VI, VII, IX, X, XI и XII, и ИК-спектров III и XII. Т-ры плавления исправлены. Р. Топштейн

15545. Метилирование дигидрокверцетина. Херрерт, Код, Логан (The methylation of dihydroquercetin. Hergert H. L., Coad P., Logan A. V.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 3, 304—310 (англ.)

При действии на DL-дигидрокверцетин (I) диметилсульфата (II) в нейтр. или слабо щел. среде метилируются фенольные OH-группы в последовательности: 3', 4', 7 и 5; алифатич. OH-группа при $C_{(3)}$ не метилируется. В сильнощел. среде продукты перегруппировываются в соответствующие бензилкумараноны или халконы; в этой части данные предыдущей статьи (РЖХим, 1954, 18153) не верны. В кверцетине (III) вначале метилируются OH-группы: 3,3', 4', затем 7 и 5. При кипячении с 6%-ным р-ром NaOH I медленно превращается в III. К 20 *г* I в 100 *мл* CH_3OH добавляют 40 *мл* II и 20 *г* KOH в 100 *мл* 50%-ного CH_3OH (pH не выше 6,5, 0°, 12 час.) в осадке 3', 4',7-триметоксидигидрокверцетин (IV), выход 55%, т. пл. 167—168° (из сп.), с Na_2CO_3 образует соль $C_{18}H_{17}O_7Na$, т. пл. 195°; в маточном р-ре — 3', 4'-диметокси-I и 3,3', 4',7-тетраметоксикверцетин (V), выход 0,5 *г*, т. пл. 158—159° (из сп.). При кипячении с 1 н. NaOH IV дает 3', 4', 7-триметоксикверцетин (VI). При действии Zn-пыли + конц. HCl —3', 4',7-триметоксиэрнодиктиол, т. пл. 141—142° (из водн. сп.). При метилировании III в указанных условиях образуется 3,3', 4,7-тетраметоксикверцетин (VII), выход 60%, т. пл. 159° и изомер VI, выход 10%, т. пл 240—242°. Кипячением (14 час.) 3 *г* I, 14 *мл* II и 25 *г* K_2CO_3 в ацетоне получен 3', 4', 5, 7-тетраметоксидигидрокверцетин (VIII), выход 70%, т. пл. 169—170° (из сп.), при кипячении с 1%-ным NaOH образует 3', 4', 5,7-тетраметоксикверцетин (IX) а при кипячении с 1 н. водно-спирт. р-ром NaOH—2-(3,4-диметоксибензаль) 4,6 диметоксикумаранон (X), т. пл. 172—173° (из сп.) В маточном р-ре от IX—2-(3,4-диметоксибензил)-2-окси-4,6-диметоксикумеранон (XI), т. пл. 176° (из CH_3OH). При действии NaOH XI переходит в X. Метилированием I, VIII или XI при pH 10 получен 2-(3,4-диметоксибензил-2,4,6-триметоксикумаранон (XII), т. пл. 118—119° (из CH_3OH). Из 30 *г* I и II в сильнощел. среде образуются VI, XI, XII и 2,3', 4,4',6-α-гексаметоксихалкон (XIII), выход 22 *г*, т. пл. 132—133° (из сп.), переходящий при кипячении с конц. HCl в ацетоне в *эпи*-2,3', 4',4,6,-α-гексаметоксихалкон (XIV), т. пл. 156 (из сп.). Метилирование I посредством CH_3J или CH_2N_2 протекает медленнее. Приведены и обсуждены кривые УФ-спектров I, IV, IX и X и ИК-спектров IV, VIII, XI, XII, XIII и XIV. Все т-ры плавления исправлены. Г. Челпанова

15546. Сверчирин, новый ксантон, полученный из *Swertia chirata*. Далал, Шах (Swerchirin, a new xanthone from *Swertia chirata*. Dalal S. R., Shah R. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 664 (англ.)

Подкислением щел. экстракта, полученного из эфирной вытяжки измельченного ствола растения *Swertia chirata*, широко применяющегося в народной медицине в Индии, и последующей кристаллизацией выделен желтый краситель сверчирин $C_{15}H_{12}O_6$ (I), т. пл. 185—186°; диметиловый эфир, т. пл. 210—211°; продукт деметилирования, т. пл. 317°. Предположено, что I является 1,8-диокси-3,5-диметоксиксантоном или 1,5-диокси-3,8-диметоксиксантоном А. Евдокимов-Скопинский

15547. Выделение нового кумарина и хроматографическое открытие кумариновых веществ *Angelicae archangelicae* L. **Корцилиус,** (Isolierung eines neuen Cumarins und papierchromatographischer Nachweis der Cumarinsubstanzen der *Angelica Archangelica* L. Corcilius F.), Arch. Pharmazie, 1956, **289**/**61**, № 2, 81—86 (нем.)

В эфирных экстрактах корневищ и семян дягиля хроматографией на бумаге обнаруживается присутствие 14—15 кумариновых в-в. Из них, кроме найденных ранее Шпетом, 9 кумаринов, выделен еще один — «архицин», $C_{15}H_{18}O_4$, т. пл. 93° (из CH_3OH). И. В. Матвеева

15548. Синтез гейерина. Шах, Шах, Шах (Synthesis of geijerin. Shah L. G., Shah G. D., Shah R. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(Б—C14),** № 12, B670—B671 (англ.)

Синтезирован 7-метокси-6-изовалероилкумарин (I) — гейерин (РЖХим, 1956, 39729). Из 7-оксикумарина и хлорангидрида изовалериановой к-ты в пиридине получают 7-изовалероксикумарин (II). Обработка II в $C_6H_5NO_2$ 1 молем $AlCl_3$ приводит к 7-окси-6-изовалероилкумарину (III), т. пл. 168—170° (из водн. сп.). Метилирование III (CH_3J в ацетоне + K_2CO_3) дает I, т. пл. 123° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 186—187° (из сп.). А. Хорлин

15549. Химическое исследование древесины *Melia azadirachta*. **Натх** (Chemical examination of the heartwood of *Melia azadirachta*. Nath Bhola), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C)14**, № 12, B634—B636 (англ.)

Из ацетонового экстракта древесины мангозы («ним») извлечением эфиром и хроматографированием из C_6H_6 на Al_2O_3 с вымыванием эфиром выделен кетон «ниматон» (I) $C_{24}H_{30}O_5$, выход 0,03%, т. пл. 137—138° (из сп.), $[\alpha]^{30}D$ —5° (сп.), содержит бензольное кольцо, 4 НО-группы, двойную связь; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 220° (сп.). Гидрированием I в CH_3COOH с PtO_2 получен дигидрониматон, т. пл. 147—148° (сп.). При сплавлении I с NaOH + KOH (270—280°, 3 часа) образуется к-та, т. пл. 110° (50%-ный сп.). Из маточного р-ра после выделения I получено в-во с запахом терпенов, выход 0,33%, т. кип. 150—160°/4 *мм*, $n^{31}D$ 1,4965. Приведены кривые и данные УФ- и ИК-спектров I. Л. Май

15550. Птеридины из дрозофилы. I. Выделение желтого пигмента. II. Строение желтого пигмента. Форрест, Митчелл (Pteridines from Drosophila. I. Isolation of a yellow pigment. II. Structure of the yellow pigment. Forrest H. S., Mitchell K. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5656—5658; 5658—5662 (англ.)

I. Описан метод выделения желтого пигмента (I), содержащегося, главным образом, в глазах *Drosophila melanogaster*; в несколько раз большем кол-ве I содержится в глазах формы *sepia*. Метод основан на применении фуллеровой земли «Filtrol Grade 58», промытой разб. CH_3COOH, 1%-ным NH_4OH и снова CH_3COOH, для адсорбирования I из экстракта, полученного при обработке мацерированных мух 6%-ной CCl_3COOH. Адсорбат промывают водой и спиртом, высушивают и вымывают 50%-ным ацетоном. Кристаллич. I (40—50 *мг* из 100 *г* мух) очищают возможно более быстрым фильтрованием р-ра в 50%-ном ацетоне через колонку с «фильтролом», смоченным тем же р-рителем (при длительном контакте с адсорбентом I подвергается разложению). Приблизительная ф-ла I $C_{10}H_{12}N_5O_{5,5}$; при нагревании обугливается, не плавясь; растворим в воде и в смесях ее с органич. р-рителями, но нерастворим в большинстве из них без примеси воды; R_f 0,47 (*н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-вода, 4:1:5), 0,46 (вода-изоамиловый сп.) 0,56 (5%-ная CH_3COOH) и 0,33 (3%-ный р-р NH_4Cl). Приведены кривые УФ-спектров I в 0,1 н. NaOH и 0,1 н HCl.

II. При фоторазложении I из глаз *Drosophila melanogaster* в щел. среде из р-ра выделены хроматографически 2 продукта, которыми обусловлена синяя флуоресценция р-ра в УФ-свете. Идентификация главного из них как 2-амино-4-оксиптеридинкарбоновой-6 к-ты II, сходство УФ-спектра II со спектром рибофлавина (III) и результаты хим. деструкции I показали, что I является 2-амино-4-окси-7,8-дигидро-8-лактилптеридинкарбоновой-6 к-ты. Получен оксим $C_{10}H_{12}N_6O_5$ (IV), R_f 0,57 (C_4H_9OH-CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5), и 2,4-динитрофенилгидразон $C_{16}H_{15}N_9O_8$. Приведены кривые УФ-спектров II и III и спектроскопич. данные для IV. Р. Топштейн

15551. Структура иридомирмецина. Фуско, Траве, Верчеллоне (La struttura dell'iridomirmecina. Fusco R., Trave R., Vercellone A.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 12, 958—959 (итал.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1956, 19383) сравнением дикарбоновой к-ты (I), полученной из иридомирмецина (II) (см. ссылку выше) и дикарбоновой к-ты с т. пл. 117° (III), полученной из природного продукта — непеталактона (IV) (основной компонент масла *Nepeta cataria*) (см. РЖХим, 1957, 8245) (строение II и IV твердо установлено), доказана идентичность I и III (идентичность констант к-т и их метиловых эфиров и ИК-спектров). Исходя из этого, для II принята окончательная структура лактона α-(2-оксиметил-3-метилциклопентил)-пропионовой к-ты, причем цепочки в положении 2—3 циклопентанового кольца находятся в *цис*-положении к кольцу, а цепочка в положении 1 — в *транс*-положении к кольцу. Структурная близость II и IV указывает на близость механизма их биосинтеза. Л. Яновская

15552. Химия яда растения „иви“ (*Rhus toxicodendron radicans*). **Дауcон** (The chemistry of poison ivy. Dawson Charles R.), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1956, **18**, № 5, 427—443 (англ.)

Обзор. Библ. 23 назв. В. Ш.

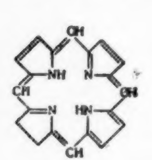
15553. Продигиозин. Морган, Таннер (Prodigiosin. Morgan E. N., Tanner E. M. Miss), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3305 (англ.)

Получен кристаллич. продигиозин (I), т. пл. 151—152° (из петр. эф). Приведены данные Уф-спектра I и ИК-спектров I и его перхлората. Неочищ. I оставляют в CH_3OH (12 час., ∼20°). Отфильтровав, растворяют 2 *г* I в петр. эфире и хроматографируют на Al_2O_3. Алую зону отделяют механически и извлекают CH_3OH. При охлаждении сгущенного экстракта выпадает I, выход 1 *г*. Р. Топштейн

15554. Хлорофилл и родственные вещества. Часть I. Синтез хлорина. Часть II. Дегидрирование хлорина с образованием порфина и число дополнительных атомов водорода в хлоринах. Эйснер, Линстед (Chlorophyll and related substances. Part I. The synthesis of chlorin. Part II. The dehydrogenation of chlorin to porphin and the number of extra hydrogen atoms in the chlorins. Eisner Ulli, Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3742—3749, 3749—3754 (англ.)

I. Описан синтез хлорина (I) (положение двух «дополнительных» по сравнению с порфином (II) Н-атомов окончательно не установлено) из 2-диметиламинометилпиррола (III), полученного по Херцу (Herz, Dittmer, Cristol, J. Amer. Chem Soc., 1947, 69, 1698). С Cu_2Cl_2 в кипящем ксилоле III дает немного медь-порфина $C_{10}H_{12}N_4Cu$ (IV), а со смесью $SnCl_4$ + $SnCl_2$ пурпурносиний пигмент порфиринового типа. Наилучший выход I (3,9%) достигается при взаимодействии эфир. р-ра C_2H_5MgBr и 0,2 *M* р-ра III в *o*-$C_6H_4Cl_2$ (ки-

пячение, 10,5 часа, атмосфера N_2). Продукт р-ции является смесью не менее 4 пигментов. После отгонки р-рителя в вакууме остаток растворяют в C_6H_6 и разлагают Mg-производное I, прибавлением 1%-ной HCl. При очистке I методом противоточного распределения в 1-й стадии (C_6H_6 - 3%-ная HCl) в к-ту переходит небольшое кол-во II и красный пигмент; во 2-й стадии (C_6H_6- 10%-ная HCl) I переходит в к-ту, а в C_6H_6 удерживается («псевдохлорин»), сходный спектроскопически с I, но имеющий более низкую основность. Очищ. I содержит следы II и III, отделение которых достигается распределительной хроматографией на целлюлозе из р-ра в верхней фазе смесью петр. эфир-*н*-бутанол-2 н. HCl (1 : 2 : 3) с вымыванием той же жидкостью и перекристаллизацией из C_6H_6. I (синевато-зеленые кристаллы) растворим в эфире, $CHCl_3$ и C_5H_5N; не-р-рим в спирте, ацетоне и воде. Кислотное число I (по Фишеру)~5. Получены Cu- и Mg-производные I. Строение I подтверждается близостью кривых спектров поглощения в видимой области, приведенных для I, этиохлорина и метилпирофеофорбида - *a*. При кипячении 10 *мг* I в 25 *мл* C_6H_6 с 30 *мг* $(CH_3COO)_2Cu$ в CH_3OH (2 мин., атмосфера N_2) образуется медь-хлорин $C_{20}H_{14}N_4Cu$. Аналогичная р-ция в CH_3COOH (кипячение 1 час) приводит к IV. Обработка $10^{-4}M$ р-ра I в C_6H_6 избытком эфир. р-ра C_2H_5MgBr приводит к магний-хлорину. Для синтеза 2,5-*бис*-диметиламинометилпиррола (V) к р-ру 2,3 моля $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ в водн. HCHO (2,3 моля) прибавляют по каплям 1 моль пиррола (0°, атмосфера N_2) через 15 час. подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH, извлекают V эфиром, т. кип. 76—80°/0,15 *мм*, т. пл.~30°, не поддается дальнейшей очистке; пикрат V, т. разл. 202—205° (из CH_3COOH). Приведены спектроскопич. данные в видимой области для I, его Mg- и Cu-производных, IV и пигментов, полученных из III с солями Sn.



II. Изучалось дегидрирование I, синтезированного ранее (см. часть I). При облучении в присутствии акцепторов H: 1,2-нафта-, 2-метил-1,4-нафта- или 1,4-бензохинона Mg-хлорин в течение 5 мин. полностью переходит в Mg-порфин. Свободный I не изменяется ни при длительном хранении его бензольного р-ра в темноте, ни за несколько часов в токе O_2 при облучении. В присутствии тетрахлор-1,2-бензохинона (130°) или 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4- бензохинона (55°) I быстро и почти количественно переходит в II. Изучением стехиометрич. отношений при этих р-циях доказано, что I является дигидро-II. Приведены кривые спектров I, II, их Mg-производных и спектроскопич. данные для II и Mg - II видимой области.

Р. Топштейн

15555 К. Успехи химии природных органических веществ. Том 11. Альберт, Брюкнер, Кори, Фрейденберг, Инхоффен, Лемберг, Паулинг, Пит, Шмид, Шрёдер (Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Bd 11. Albert A., Brückner K., Corey R. B., Freudenberg K., Inhoffen H. H., Lemberg R., Pauling L., Peat S., Schmid H., Schroeder W. A. Wien, Springer, 1954, 457 S., ill.) (нем., англ.)

15556 К. Успехи химии природных органических веществ. Том 12. Бидл, Хаген-Смит, Холсалл, Аксо, Джонс, Мичел, Роч, Слотта, Томпсон, Томпсон, Чеше, Уоррен (Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Bd 12. Beadle G. W., Haagen-Smit A. J., Halsall T. G., Haxo F. T., Jones E. R. H., Michel R., Roche J., Slotta K., Thompson A. R., Thompson E. O. P., Tschesche R., Warren F. L., Wien, Springer, 1955, 550 S., ill.) (англ., нем., франц.)

15557 Д. Исследование растительных смол. Спристерсбак (The constitution of plant gums. Spriestersbach David Richard. Doct. diss., Univ. Minnesota, 1954), Dissert Abstrs, 1955, 15, № 12, 2418 (англ.)

15558 Д. Синтез некоторых карбонильных соединений, образующихся при порче молочного жира. Гассер (The syntheses of some carbonyl compounds associated with milk fat deterioration. Gasser William. Doct. diss., Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2156—2157 (англ.

15559 Д. Аналитические и синтетические исследования дегидродиизоэвгенола, пинорезинола и ацетолигнина. Лейк (Analytische und synthetische Untersuchungen am Dehydro-Diisoeugenol Pinoresinol und Acetonlignin. Leuck Hans-Ulrich. Diss Naturviss.-math. Fak., Heidelberg, 1954, 32 S., ill.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1956, B, № 7, 577 (нем.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 17529. Терпены 14825, 16208. Стероиды 4548Бх, 4549Бх, 4561 Бх, Алкалоиды 14928. Витамины 15056; 4761Бх, 4768Бх, 4771Бх, 4784—4786Бх. Антибиотики 4958Бх, 4960Бх 4961Бх, 4967Бх. Аминокислоты и белки 16819, 16824 17040, 17723; 4626Бх, 4633Бх, 4840Бх. Др. природн. в-ва 4916Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

15560. Молекулярная структура дезоксирибонуклеиновой кислоты и нуклеопротеида. Фьюгелман, Лангридж, Сидс, Стокс, Вильсон, Хупер, Уилкинс, Баркли, Гамильтон (Molecular structure of deoxyribose nucleic acid and nucleoprotein. Feughelman M., Langridge R., Seeds W. E., Stokes A. R., Wilson H. R., Hooper C. W., Wilkins M. H. F., Barclay R. K., Hamilton L. D.), Nature, 1955, 175, № 4463, 834—838 (англ.)

Обзор. Библ. 27 назв. О. Ив

15561. Распределение заряда в белковых молекулах. I. Хилл (Charge distribution in protein molecules. I. Hill Terrell L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1577—1580 (англ.)

Теоретически исследуется общепринятое предположение о распределении зарядов (т. е. связывающих ионы участков) на поверхности белковой молекулы. Основываясь на предложенной ранее модели жесткой, но слегка набухающей сферич. глобулы (РЖХим, 1956, 78304), автор ищет для заданного кол-ва связанных ионов (напр., H^+) такое их распределение, при котором полная свободная энергия (электростатич.+ энергия связи) минимальна. Этому распределению соответствует одинаковый электрохим. потенциал связанных ионов во всех точках глобулы. Таким образом автору

удается вывести нелинейное интегральное ур-ние, численное решение которого дает представление о неоднородном радиальном распределении связанных ионов при равновесии. При этом выявляется некоторая тенденция к группированию связанных ионов вблизи поверхности глобулы. Рассчитаны кривые титрования (или изотермы связывания) и проведено сравнение с некоторыми конкретными изотермами, соответствующими упрощенным моделям. Рассчитано также радиальное распределение эффективного заряда (связанный заряд + электролит). В выбранных автором примерах полный эффективный заряд равен приблизительно половине полного связанного заряда. С. Френкель

15562. **Полимер глицил— L-аланина, сходный с кристаллической частью фиброина шелка. Подтверждение модели Мейера — Марка.** Го, Ногути, Асаи, Хаякава (A glycyl-L-alanyl)-polymer resembling the crystalline part of silk fibroin. Confirmation of the Meyer — Mark model. Go Yukichi, Noguchi Junzo, Asai Masamoto Hayakawa Tadao), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 97, 147—150 (англ.)

Приведены данные рентгенографии и ИК-спектроскопии для ряда полиаминокислот на основе глицина и аланина, полученных N-карботиофенильным методом (РЖХим, 1955, 40273). Показано практически полное тождество кристаллич. части фиброина *Bombyx mori* (I) и полимера глицил-L-аланина, что подтверждает модель Мейера и Марка, согласно которой в основе структуры лежат цепи с правильным чередованием глициновых и L-аланиновых звеньев. С. Френкель

15563. **Структура цепи кристаллического полипропиленоксида.** Натта, Коррадини, Далль-Аста (Struttura della catena del polipropilenossido cristallino. Natta Giulio, Corradini Paolo, Dall'Asta Gino), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **20**, № 4, 408—413 (итал.)

Кристаллический полипропиленоксид (ППО) может быть получен при полимеризации оптически активного мономера (РЖХим, 1956, 75170), а также при особых условиях (гетерог. катализ циглеровского типа) полимеризации рацемич. мономера. В последнем случае получается оптически инактивный полимер с теми же физ. свойствами, что у оптически активного. При обычной полимеризации рацемич. мономера получается аморфный полимер с низкой т-рой размягчения. Возможно, что кристаллич. ППО может существовать в виде рацемич. смеси левых и правых макромолекул, которые в таком случае должны быть изотактическими. Приведены результаты рентгенографич. исследования волокон кристаллич. ППО, полученного по названному выше методу (РЖХим, 1956, 20791), подтверждающие эту точку зрения. Приведена диаграмма обратной решетки в экваториальной плоскости и проекции цепей в плоскостях $a — b$ и $a — c$. Период идентичности по оси равен 7,16 ± 0,05 А, что почти соответствует недеформированной цепи — C — C — O — C — C —O. Такие цепочки кристаллизуются в ортромбич. системе с a 10,52 и b 4,67 А, что дает плотность 1,096 (эксперим. 1,05). Приводится таблица наблюдавшихся и рассчитанных интенсивностей различных рефлексов; наблюдается идеальное согласие расчетов с опытом. Обсуждена возможность попарной плотной упаковки левых и правых цепей в рацемич. полимере и отмечается аналогия структуры исследованного ППО с фиброином шелка. В заключение сравниваются спиральные конфигурации цепей кристаллич. ППО и изотактич. полипропилена. В отличие от последнего плоская основная цепь ППО свернута в спираль вокруг бинарной оси. С. Френкель

15564. **Спектры поглощения в инфракрасной области некоторых высших жирных кислот, а также полученных из них высокомолекулярных продуктов.** Штефэнеску, Паладе (Spectrele de absorbtie in infraroşu ale unor acizi graşi superiori şi ale produşilor macromoleculari obţinuţi din aceştia. Ştefănescu D., Palade Gh.), Rev. Univ. «C. I. Parhon» şi Politehn. Bucuresti. ser. ştiint. natur,. 1955, № 8, 83—90 (рум.; рез. русс., франц.)

Исследованы спектры поглощения (0,8—2,4 μ) олеиновой, рицинолеиновой (I) к-т и двух высокомолекулярных в-в, полученных из I и из смеси жирных к-т, извлеченных из касторового масла. Сделан вывод, что I является оксикислотой. Резюме авторов

15565. **Статистическое вычисление средних размеров макромолекул. III.** Уолл, Хиллер, Атчисон (Statistical computation of mean dimensions of macromolecules. III. Wall F. T., Hiller L. A., Jr., Atchison W. F.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2314—2321 (англ.)

С целью исследования влияния объемных эффектов на зависимость среднего квадрата расстояния $\bar{r}_n^2$ между концами полимерной молекулы в р-ре от числа звеньев n конструировались при помощи электронной счетной машины непересекающиеся пути, моделирующие конфигурации макромолекул в р-ре. Метод исследования описан ранее (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 29202). Авторы получили для $\bar{r}_n^2$ разностное ур-ние, приближенное решение которого даёт $\bar{r}_n^2 = n/(1-A) + Cn^A$ $(A \neq 1)$ или $\bar{r}_n^2 = n \ln n + Cn$ $(A = 1)$. Здесь C — константа интегрирования, $A = \lim_{n\to\infty} \sum_k kp_k^*$ и p_k^* — вероятность образования k-членного кольца (длина одного шага считается равной единице). Исследованы три 3-мерные решетки различных типов и одна 4-мерная решетка. Для каждой решетки конструировалось не менее $2 \cdot 10^5$ путей. Для всех 3-мерных решеток $A < 1$, а для 4-мерной решетки $A \ll 1$. Поэтому для этих решеток $\bar{r}_n^2/n \to \text{const}$ при $n \to \infty$. Для 4-мерной решетки $\bar{r}_n^2/n$ сходится очень быстро, а для 3-мерных весьма медленно (так как A близко к единице). Поэтому, по мнению авторов, это «предельное поведение» $\bar{r}_n^2/n$ не может быть обнаружено на опыте из-за слишком низких эксперим. значений n. В эксперим. интервале n $\bar{r}_n^2 \cong an^b$, где a и b — константы, причем для 3-мерных решеток $b \simeq 1,22$. О. Птицын

15566. **Измерения поглощения в жидкостях с помощью ультразвуковой интерферометрии. Определение внутреннего поглощения макромолекулы в растворе.** Серф, Майер (Mesures d'absorption dans les liquides par interférométrie ultrasonore. Détermination de l'absorption intrinsèque d'une macromolécule en solution. Cerf Roger, Mayer Eva, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 2, 148—151 (франц.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 58252) измерялись коэфф. ультразвукового поглощения α бензольных р-ров полистирола при различных конц-иях (C). Дано краткое описание обработки эксперим. данных и приведена ф-ла для расчета α в функции от скорости распространения ультразвука в данной среде, резонансной частоты и констант прибора (интерферометра Пирса). Для определения коэфф. внутреннего или характеристич. поглощения макромолекулы $[\alpha]$ по аналогии с определением характеристич. вязкости через удельную для каждой C ($см^3/г$) рассчитывают уд. поглощение $\alpha_{sp} = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0 C$, где α_0 соответствует чи-

стому бензолу; $[\alpha] = \lim_{c \to 0}(\alpha_{sp})$. Для образца полистирола с мол. весом 390 000 найдено $[\alpha] = 12$ ед. CGS.

С. Френкель

15567. **Определение второго вириального коэффициента из данных по светорассеянию разбавленных растворов полимера.** **Флеминг, Пикок, Уоллис** (Determination of the second virial coefficient in dilute polymer solutions from light scattering data. Fleming P., Peacocke A. R., Wallis R. G.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 495—502 (англ.; рез. нем., франц.); исправление (Errata), **21**, № 90, 518 (англ.)

При помощи фотометра Брайса измерено для двух длин волн (λ_1 436 $m\mu$, λ_2 546 $m\mu$) светорассеяние под углами 45, 90, 135° р-ров полиглутамита Na с мол. в. $2 \cdot 10^5$ (определенных по светорассеянию в буферных р-рах NaCl). Показано, что значение второго вириального коэф. A_2, вычисленного из эксперим. данных, зависит от того, каким из законов экстраполяции к малым конц-иям, выведенных Куном, пользуются. Так, A_2 для λ_1 меняется от $1{,}06 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}48 \cdot 10^{-3}$. Для всех рассмотренных случаев при разных λ получаются разные значения A_2; наилучшее совпадение между значениями A_2 для разных λ получаются при использовании ур-ния, учитывающего третий вириальный коэффициент.

С. Котляр

15568. **Микрокалориметрическое определение критических концентраций и молекулярных размеров поливинилацетата в растворах.** **Парент, Ринфрет** (Microcalorimetric determination of the critical concentration and the molecular dimensions of polyvinyl acetate in solution. Parent Michel, Rinfret Marcel), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 971—978 (англ.)

Измерены теплоты смешения отдельных фракций поливинилацетата (I) различного мол. веса с метаном и *симм*-тетрахлорэтаном (методику см. РЖХим, 1956, 54630). Установлено, что в области малых конц-ий I зависимость величины $\Delta H/V_m$ от $\varphi(1-\varphi)$, где V_m — общий объем смеси, а φ—объемная доля растворенного в-ва, носит прямолинейный характер, как это и следует из теории Ван-Лаара, Скэтгарда и Гиэдебранда $\Delta H_m \simeq \Delta E_m = V_m B\varphi(1-\varphi)$, где B — константа, зависящая от характера взаимодействия между растворенным в-вом и р-рителем. Вместе с тем, авторы отмечают, что на этой прямой имеет место небольшой, но отчетливый излом (образуется небольшой горизонтальный участок), после которого прямая продолжается под тем же углом. Предложено ур-ние, позволяющее вычислять диаметр сферы эквивалентной молекулы $D = 13{,}3\,[M/m_c]^{1/3}$, где M — мол. вес полимера, а m_c — крит. конц-ия в *г/л*. Сопоставляя это ур-ние с ур-нием Флори, авторы получили следующие выражения, связывающие крит. объемную долю φ_c с вязкостью и плотностью (d_p) полимера: $m_c = 5{,}9/[\eta]$ и $\varphi_c = 5{,}9 \cdot 10^{-3}/(d_p \times [\eta]$, причем они отмечают, что этими выражениями можно пользоваться только для полуколич. оценки.

С. Бык

15569. **Молекулярно-весовое распределение образца полистирола низкой степени конверсии.** **Гусман** (Molecular weight distribution of a low conversion polystyrene sample. Guzmán G. M.) J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 519—533 (англ.; рез. франц. нем.)

Образец фотополимеризованного полистирола (с 10%-ным выходом) был разбит на 6 фракций метанольным осаждением из метилэтилкетонового р-ра, и полидисперсность этих фракций исследовалась статистич. методом Бийла в биномиальном приближении (Beall G., J. Polymer Sci., 1949, **4**, 483). Затем интегральные и дифференциальные кривые распределения по мол. весам были построены с помощью стандартной процедуры сглаживания ступенчатой интегральной кривой осаждения и с учетом истинной полидисперсности фракций. Весовые дифференциальные кривые, полученные двумя этими методами, существенно различаются. «Классич.» кривая слишком обострена и обрывается при степенях полимеризации порядка $P = 15\,000$, в то время как $\sim 18\%$ (по весу) полимера расположено в области P от 15 000 до 34 000. Распределение было также воспроизведено по последовательным средним мол. весам, с использованием рядов Брунса (РЖХим. 1953, 4438) и практически совпало с полученным на основе биномиального распределения для фракций. Анализ кривой распределения с кинетич. точки зрения приводит автора к заключению, что преобладающим механизмом обрыва цепи является диспропорционирование (40% макромолекул образуется за счет «чистого» диспропорционирования, 15% за счет «чистой» рекомбинации, а остальные 45% — за счет обоих механизмов). При этом оказывается, что диспропорционирование доминирует в области высоких P, а рекомбинация — в области низких P, что с кинетич. точки зрения необъяснимо.

С. Френкель

15570. **К вопросу о распределении продуктов поликонденсации по молекулярным весам.** **Гриль** (Ein Beitrag zur Molekulargewichtsverteilung bei Polykondensationsprodukten. Griehl Wolfgang), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1955 (1956), № 6, 93—103, Diskuss. 103—105 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 25860

15571. **Определение неоднородности полиакрилонитрила по молекулярному весу из реологических измерений в структурированных растворах.** **Эдельман** (Das Erkennen der Uneinheitlichkeit von synthetischen Hochpolymeren aus rheologischen Messungen. Edelmann Kurt), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1955 (1956), № 6, 106—116, Diskuss. 116—117 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 50970.

15572. **Использование газообразных растворителей при определении молекулярных весов по методу изотермической перегонки Зигнера.** **Симс** (Use of gaseous solvents in measuring molecular weights by Signer's isothermal distillation method. Sims R. P. A.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 95, 415—416 (англ.)

При определении мол. весов методом изотермич. перегонки в качестве р-рителей применяют газообразные в-ва (напр. бутан или диметиловый эфир), что исключает ошибки, связанные с наличием в измерительном сосуде осушителя. Ввиду того, что азобензол, обычно применяемый в качестве образцового в-ва, имеет довольно высокую упругость пара, целесообразнее использовать для этой цели диоктилсебацат. Применение указанных усовершенствований ускоряет также процесс установления равновесного состояния.

М. Мосевицкий

15573. **Определение вязкости высокополимеров.** **Сихтола** (Suurpolymeerien viskositeetin määrittämisestä. Sihtola Hannes), Suomen kem., 1956, **29**, № 7-8, A172—179 (фин.)

15574. **Основы вискозиметрии.** **Сихтола** (Viskosimetrian perusteista. Sihtola Hananes), Suomen kem., 1956, **29**, № 3, 71—77 (фин.)

15575. **Свойства полиметилметакрилата в растворе.** **Капур** (Solution behaviour of polymethyl methacrylate. Kapur S. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) **15**, № 5, B239—B242 (англ.)

Определялись вязкость и осмотич. давление для фракций трех образцов полиметилметакрилата в ацетоне. Образцы получены полимеризацией в блоке до

степени конверсии 10% при т-рах 40, 80 и 120°. Установлено, что значения параметров K и a в ур-нии $[\eta] = K M^a$ не зависят от т-ры полимеризации и равны соответственно $2{,}45 \cdot 10^{-5}$ и 0,80. Из полученных данных следует, что при конверсиях до 10% разветвление молекулярных цепей отсутствует даже при высоких т-рах полимеризации. Найдено, что для фракций одного образца значения постоянной Хаггинса k' практически одинаковы. С повышением т-ры полимеризации k' уменьшается, что свидетельствует о понижении регулярности полимеров, полученных при высоких т-рах. М. Мосевицкий

15576. **Образование гидратов в растворах полигликольэфиров с аномальной вязкостью.** Реш (Zur Hydratbildung von Polyglykolätherlösungen anomaler Zähigkeit. Rösch M.), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 1-2, 78—79 (нем.)

Изучалось явление гидратации в водн. р-рах полигликольэфиров децилового спирта с различным числом групп окиси этилена. При максим. вязкости системы на каждый атом O соединения приходится от 1,5 до 3,6 молекулы H_2O. В среднем, в этих системах на один атом O приходится $\sim$2,3 молекулы H_2O, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее (Boedeker, Kolloid-Z, 1941, 94, 161). Обсуждается вопрос о зависимости склонности атомов O изучавшихся соединений к связыванию с водой от положения в молекуле. М. Мосевицкий

15577. **О кристаллической структуре целлюлозы. I** Фрей-Висслинг (On the crystal structure of cellulose. I Frey-Wyssling A.). Biochim. et biophys. acta, 1955, **18**, № 1, 166—168 (англ.)

На основе рентгенографич. исследований и наблюдений в электронном микроскопе высказан новый взгляд на строение кристаллич. решетки целлюлозы, подтверждающий теорию о мицеллярном строении целлюлозы. По новой гипотезе в кристаллич. решетке водородные связи находятся в двух плоскостях, образуя фибриллы, которые могут приобретать нитьевидную форму. Установлены новые параметры расположения кислородных атомов в кристаллич. решетке, которые значительно отличаются от параметров предложенных Мейером и Мишем. С. Манская

15578. **Кристаллическая структура некоторых изотактических полиальфа-олефинов.** Натта, Коррадини, Басси (Struttura cristallina di alcune poli-alfa-olefine isotattiche. Natta Giulio, Corradini Paolo, Bassi Ivano Walter), Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis., mat. e nature 1955, (1956), **19**, № 6, 404—411 (итал.)

Кристаллические волокнистые полимеры молекул типа $CH_2 = CHR$ авторы называют изотактическими в том случае, когда молекулы соединены головой с хвостом в цепи с одинаковым расположением асимметрич. атомов углерода. Исследовались с помощью Г.—М. счетчика рентгеновские спектры (Cu-Kα) полимеров бутена-1, 3-метилбутена-1, 4-метилпентена-1, 4-метилгексена-1, 5-метилгексена-1 и др. Выведены проекции ячеек полипропилена и поли-3-метилбутена-1 на плоскость (001). Для некоторых полимеров прослеживалась зависимость кристалличности от т-ры (до 240°). Определены точки плавления. Высказаны соображения о спиральном характере цепей. Н. Шишаков

15579. **Исследование необычной ориентации в полиэтилене методом инфракрасной спектроскопии.** Келлер, Сандман (Investigation of unusual orientation in polyethylene by infrared spectroscopy. Keller A., Sandeman I.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 133—150 (англ.; рез. франц., нем).

С целью установления структуры растянутого полиэтилена (I) проведено исследование дихроизма дублета 725 $см^{-1}$, отвечающего валентным колебаниям группы CH_2. Авторы считают, что компонента 720 $см^{-1}$ характеризует аморфное состояние, в то время как компонента 730 $см^{-1}$ относится к кристаллич. фазе. Первая компонента имеет момент перехода, направленный вдоль кристаллографич. оси a, вторая компонента — вдоль оси $в$. Полоса 720 $см^{-1}$ обладает максим. интенсивностью, если свет поляризован параллельно направлению вытяжки, полоса 730 $см^{-1}$ если свет поляризован перпендикулярно. Эти результаты объяснены на основе предложенной спиральной модели строения кристаллитов без привлечения представлений о скрещенной аморфно-кристаллич. ориентации (РЖХим, 1955, 16094). Отношения дихроизма для полностью вытянутых образцов не достигают идеального значения дихроизма при совершенной ориентации, что связывается авторами с эксперим. трудностями. Для растянутого I отношение дихроизма полосы 720 $см^{-1}$ меньше, чем полосы 730 $см^{-1}$, что указывает на менее совершенную ориентацию аморфных областей. Данные по дихроизму и изменению дихроизма в ходе вытяжки I объясняются в предположении, что аморфные области состоят из полностью ориентированных и полностью неориентированных участков и кристаллы имеют предложенную спиральную структуру. Ю. Липатов

15580. **Релаксация напряжений в полиизобутилене в области перехода.** Катсифф, Тобольский (Stress-relaxation of polyisobutylene in the transition region. Catsiff E., Tobolsky A. V.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 4, 375—392 (англ.)

Для сравнения развитой ранее теории (РЖХим, 1955, 23470) с экспериментом в области перехода была измерена релаксация напряжений в стандартном образце полиизобутилена в интервале от —40 до —83°. На основании полученных результатов вычислены действительные и мнимые составляющие динамич. модуля сдвига и тангенс механич. потерь и сравнены с полученными ранее данными (РЖФиз, 1954, 11526). Согласие результатов указывает на применимость теории в области перехода. Константы ур-ния, описывающего полученные данные по релаксации напряжений, близки к константам ур-ния, описывающего данные динамич. испытаний. Данные авторов не согласуются с предложенными в предыдущих работах 3- и 5-параметрич. ур-ниями приведения, описывающими поведение бутадиен-стирольных сополимеров (РЖХим, 1955, 51681; 1956, 78321). Указывается, что принцип временно-температурной суперозиции, который является одной из основ теории, непригоден в области значительно ниже T_g. Получено приближенное соотношение между максимумом теплоты активации ΔH и т-рой максимума энергии акививации T_d: $(\Delta H_{акт})_{макс} = -2{,}303 \; R[d \lg k/k_d]/[d(T - T_d)]\, T_d^2$, где k — время релаксации; k_d — время релаксации, соответствующее T_d. Найдено, что для полиизобутилена $T_d = 197$°K и $k_d = 11$ час. Т. Хазанович

15581. **Вязкоэластическое поведение полиизобутилена при постоянных скоростях деформации.** Смит (Viscoelastic behavior of polyisobutylene under constant rates of elongation. Smith Thor L.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 89—100 (англ.; рез. франц., нем.)

В интервале т-р от —54 до +85° исследована зависимость напряжения S от деформации γ (γ до 100%) при постоянных скоростях растяжения R (0,104—0,104$\cdot 10^{-3}$ сек.) для полиизобутилена. Кривые $S - \gamma$ описываются ур-нием $S/R = \int_{-\infty}^{\infty} M(\tau)\, \tau\, (1 - \exp[-\gamma/R_t\tau]) \cdot d \ln \tau$, где $M(\tau)$ — функция распределения времен релаксации. Зависимости S от γ при различных R могут быть описаны общей кривой зависимости $\lg S_\alpha T_0/RT$ от

$\lg \gamma/R$, где S_α — напряжение на фактич. сечение и T_0 — стандартная т-ра. Из этих зависимостей, полученных при разных T, найден фактор приведения a_T; зависимость $a_T T/T_0$ от $1/T^2$ совпадает с найденной из измерений динамич. вязкости. Полученные для различных т-р данные могут быть приведены к стандартной т-ре методом Ферри по ур-нию: $ST_0/RTa_T = \int_{-\infty}^{\infty} M(\tau)\,\tau\,(1-\exp[-\gamma/R\tau a_T])\, d\ln\tau$, где ST_0/RTa_T — приведенное напряжение и γ/Ra_T — приведенная деформация. Из полученных методом приведения кривых $S-\gamma$ вычислен релаксационный модуль; полученные значения совпадают с найденными экспериментально. Таким образом, установлено, что зависимости $S-\gamma$ при разных R и т-рах могут быть приведены к общей кривой, правильно описывающей вязкоэластич. поведение полиизобутилена в диапазоне девяти порядков приведенного времени. Ю. Липатов

15582. Растягивающие напряжения в струе вязкоэластических жидкостей. I. Гилл, Гейвис (Tensile stress in jets of viscoelastic fluids. I. Gill Stanley Jensen, Gavis Jerome), Z. Polymer Sci., 1956, **20**, № 95, 287—298 (англ.; рез. нем. франц.)

Разработан метод эксперим. изучения поведения вязко-эластич. жидкости (ВЖ) в струе (водн.р-р карбоксиметилцеллюлозы). На струю ВЖ накладывались поперечные колебания, для чего сопло форсунки, через которое истекает ВЖ, заставляли вибрировать с определенной частотой. При этом наблюдалась интерференционная картина, параметры которой сравнивались с теоретич. выводами, полученными для различных механизмов распространения волн в струе. Показано, что ответственными за появление стоячих волн в струе являются напряжения растяжения; жесткость и эластич. свойства ВЖ не играют роли. Из данных эксперимента можно рассчитать величину возникающих в струе растягивающих усилий. В. Кушнер

15583. Анализ напряжений в упруго-вязких материалах. Ли (Stress analysis in viscoelastic materials. Lee E. H.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 7, 665—672, (англ.)

Обзор и характеристика различных методов анализа напряжений в линейных упруго-вязких материалах, к которым могут быть отнесены полимеры и пластики. Методы делятся на три основные группы: определение динам. свойств материалов, подбор соответствующих моделей и собственно анализ напряжений. Библ. 22 назв. Т. Хазанович

15584. Молекулярная структура и механические свойства высокополимеров. Идстрём (Samband mellan den molekulära strukturen och de mekaniska egenskaperna hos högpolymera produkter. Indström B o.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 7, 195—196, 199 (швед.; рез. англ.)

15585. О механо-химических системах. II. Ногути (On mechano-chemical Systems について.II.野口肇), 物性論研究, Буссейрон кэнкю, 1953, № 69, 78—84 (япон.; рез. англ.)

Полиакриловая к-та, сшитая поливиниловым спиртом, рассмотрена в качестве примера механо-хим. системы. Для выяснения причины удлинений и сопряжений системы исследована связь между напряжением и т-рой при постоянной длине образца в воде, кислых и щел. р-рах. Зависимость напряжения от т-ры вида $K = a + bT$, $a<0$ и $b>0$, показывает, что энергетич. эффект сравним с энтропийным эффектом, если система в р-ре расширяется. Ввиду того, что энергетич. эффект наблюдается и в случае поливинилацетата, он, по-видимому, не является спец. свойством механо-хим. систем и подтверждает правильность теории, утверждающей, что расширение системы связано с энтропийными силами противоионов, находящихся в ней. Резюме автора

15586. Диэлектрическая дисперсия в системах амилопектинацетат — трикрезилфосфат. Ферраро, Маурер (Dielectric dispersion behavior of amylopectin acetate — tricresyl phosphate systems. Ferraro Charles F., Maurer John J.) J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 382—384 (англ.)

Измерены диэлектрич. постоянная ε' и фактор потерь ε'' в дисках из амилопектинацетата, пластифицированного *о*-, *м*- и *п*-трикрезилфосфатом (I, II, и III) и три-*о*-крезилтиофосфатом (IV) при т-ре 45±0,1° в области частот 10^2 —10^5 *гц*. Весовая конц-ия пластификатора во всех образцах равна 25%. Дисперсионная область частот перемещается в сторону более высоких частот при переходе от IV к I, II и III, что согласуется с увеличением полярности молекул пластификатора. В. Кушнер

15587. Реология систем, имеющих сеточную структуру. IV. Структурная вязкость V. Малые и осцилляционные деформации. VI. Сетки с обобщенной свободной энергией цепи. VII. Эффект Вейсенберга. Ямамото (網目構造の Rheology. IV. 再び構造粘性について. V. 微小變形と振動變形. VI. 一般の鎖. VII. Weissenberg効果. 山本三三三), 物性論研究 Буссэйрон кэнкю, 1953 № 67, 17—33; 1954, № 73, 1—11; 12—21; № 78, 51—74 (япон., рез. англ.)

IV. Рассматриваются вязкости, соответствующие сдвигу и ползучести. Л. Ф.

V. На основании модели сетки, которая в основном эквивалентна обобщенной максвелловской модели, рассматриваются малые и осцилляционные деформации высокоэластич. в-в. Время релаксации каждого максвелловского элемента есть величина, обратная коэфф. разрыва цепей (вероятность в единицу времени). Выводится ф-ла Траутона. В выражении для напряжения при простой гармонич. осцилляционной деформации с большой амплитудой возникают высшие гармоники.

VI. По аналогии с гауссовой сеткой рассматриваются реологич. свойства негауссовой сетки, допускающей изменение объема. Для простоты предполагается пропорциональность между деформацией цепи и образца. Отличия от гауссовой сетки проявляются только в двух пунктах: 1) в дифференциальном ур-нии, связывающем деформацию и напряжение, появляется нелинейный член и 2) при малых деформациях появляется эффект изменения объема. Т. Хазанович

VII. Предложена статистико-механическая теория так называемого эффекта Вейссенберга. Принимается каучукоподобная сетчатая модель, применявшаяся автором при изучении свойств конц. р-ров цепных высокополимеров. Полученные результаты совпадают, по крайней мере качественно, с эксперим. данными Вейссенберга, Роберта и др. Теория показывает, что при наличии поперечного градиента скорости течения, благодаря сетчатой структуре, в жидкости возникает дополнительное нормальное напряжение в направлении течения. Далее показано, что если во вращающейся жидкости угловая скорость меняется в зависимости от радиуса, то благодаря указанному дополнительному напряжению каждый круговой элемент жидкости вдоль линии тока ведет себя подобно растянутому резиновому кольцу, внутренняя часть жидкости сжимается. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 39769. И. Слоним

15588. Совместимость нитроцеллюлозы с бутадиеннитрильными сополимерами. 2. Влияние соотношения компонентов в смеси на диаграмму растяжения пленок. Калинина Л. Е., Алексеенко В. И., Воюцкий С. С., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 180—187

Получены диаграммы растяжения на динамометре

Поляни пленок из нитроцеллюлозы (I) (12% N) и ее смесей с бутадиеннитрильными сополимерами (II — V), содержащими соответственно 18,4, 28,6, 37,7 и 44,4% акрилонитрильных группировок. Диаграммы растяжения могут быть использованы для суждения о совместимости полимеров (см. сообщение 1, РЖХим, 1955, 7315 и 34226). Показано, что I не совмещается с полибутадиеном и II. Увеличение содержания II в пленке до 40% резко снижает прочность и незначительно модуль; при содержании II > 40% резко возрастает удлинение и падает модуль, что объясняется тем, что при малом содержании II является в пленке I дисперсной фазой и снижает ее прочность, а свыше 40% дисперсной фазой уже является I и с уменьшением ее содержания прочность возрастает. В случае пленки с III, последний, будучи более полярным, чем II, при содержании >60% пластифицирует I и совмещается с ней, прочность возрастает и кривые растяжения носят S-образный характер. В еще большей степени это относится к пленке с IV. Пленки с V дают линейную зависимость напряжения от деформации и прочность их снижается, что объясняется авторами либо жесткостью V, либо недостаточной совместимостью компонентов вследствие возрастания различия в их полярностях. Энергия упругости, также характеризующая совместимость полимеров, и прочность максимальны в случае содержания в пленке 80% достаточно полярного IV. Н. Платэ

15589. **Аутогезия высокополимеров. Сообщение III. Влияние на аутогезию высокополимеров молекулярного веса, формы молекулы и наличия в ней полярных групп. Воюцкий С. С., Штарх Б. В.,** Коллоид. ж., 1954, 16, № 1, 3—9.

Исследована аутогезия (А) полиизобутиленов (ПИБ) мол. веса (*M*) 20 000, 100 000, 150 000 и 200 000 по методике, описанной ранее (см. сообщение II, РЖХим, 1954, 33996), и подтверждена диффузионная теория А. Показано, что увеличение *M* вызывает уменьшение скорости А, но увеличивает предел, к которому стремится работа А при увеличении времени контакта. Энергия активации А не зависит от *M* и составляет для всех исследованных образцов 2390 *кал*. На примере ПИБ, содержащих разное кол-во 1,4- и 1,2-структур, показано, что большему числу двойных связей в главной цепи отвечает большая работа А за одно и то же время контакта при 20°, а при повышении т-ры до 60° положение меняется на обратное. Изучение температурной зависимости самослипания бутадиеннитрильных сополимеров, содержащих 11,7, 19,6, 28 и 36,9% акрилонитрила, показывает, что энергия активации А растет с увеличением содержания полярных групп. Исследование НК разной степени вулканизации показало, что образование пространственной структуры приводит к исчезновению А, а кривая изменения А в зависимости от степени вулканизации может служить характеристикой структурных изменений в полимере в процессе вулканизации. Н. Платэ

15590. **Аутогезия высокополимеров. Сообщение IV. Определение аутогезии малолипких поверхностей. Шаповалова А. И., Цветкова Н. А., Воюцкий С. С.,** Научн.-исслед. тр. (Центр. н.-и. ин-т заменителей кожи), 1953, сб. 5, 58—66

Описан прибор для определения аутогезии (А) малолипких в-в (заменителей кожи, клеенки, наполненных эластомеров и т. п.), основанный на принципе крутильных весов, применяемых для измерения поверхностного натяжения жидкостей. А малолипких покрытий (масляное покрытие клеенки) с увеличением давления контакта сначала возрастает, что объясняется увеличением площади истинного контакта, а затем остается постоянной. При одном и том же уд. давлении А тем выше, чем меньше площадь контакта, так как, по мнению авторов, при меньшей площади номинального контакта легче осуществить хорошее соприкосновение испытуемых поверхностей. С увеличением продолжительности контакта А стремится к пределу, величина которого тем больше, чем выше было приложенное давление, что так же, как в случае полимеров с высокой А, объясняется (предположительно) диффузионным характером процесса. Г. Аб.

15591. **Процесс отверждения глифталевых смол. Цурута, Индзима** (グリセリン．フタル酸樹脂の硬化反應について．鶴田四郎，飯島貞善），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 7, 534—538 (япон.)

Изучено влияние различных факторов (скорость, время и др.) на отверждение глифталевых смол, и определены переходные точки, а также энергия активации процесса отверждения. В. Иоффе

15592. **Об инициирующей активности третичных гидроперекисей при полимеризации стирола в толуольном растворе. Пучин В. А., Юрженко Т. И., Григорьева К. С.,** Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 61—70

Исследована кинетика полимеризации стирола в р-ре толуола при 70—90°; инициаторы $(CH_3)_3COOH$ (I), $C_6H_5(CH_3)_2COOH$ (II) и $(C_6H_5)_2CH_3COOH$ (III). По своей активности гидроперекиси располагаются в ряд I<II<III. Полная энергия активации (*кал/моль*) р-ции полимеризации в присутствии I 18 677, II 17 645, III 18 122. А. Праведников

15593. **Привитые сополимеры стирола и метилметакрилата. Часть I. Синтез. Джонс** (Graft copolymers of styrene and methyl methacrylate. Part I. Synthesis. J o n e s M. H.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 7, 948—956 (англ.)

Привитые сополимеры стирола и метилметакрилата (I) приготовлены фотополимеризацией ($\lambda = 3500—4800$ А) I в р-ре бензола при 25° в присутствии бромированного полистирола, полученного фотобромированием высокомолекулярного полистирола. Степень разветвленности привитых сополимеров оценивалась из данных о кинетике полимеризации, вискозиметрич. измерений и данных ИК-спектроскопии. А. Праведников

15594. **Влияние температуры на сшивание полиэтилена излучением с высокой энергией. Блэк** (Effect of temperature upon the cross-linking of polyethylene by high-energy radiation. B l a c k R. M.), Nature, 1956, 178, № 4528, 305—306 (англ.)

По литературным данным, рассмотрен вопрос о возможных причинах, обусловливающих влияние т-ры образца на скорость процессов сшивания или деструкции при действии на полимеры ионизирующими излучениями. А. Праведников

15595. **К теории деструкции цепных молекул. II. О некоторых условиях при экспериментальных исследованиях. Кестнер, Альтенбург** (Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen. II. Über einige zweckmäßige Bedingungen bei experimentellen Untersuchungen. K ä s t n e r S., A l t e n b u r g K.), Kolloid-Z., 1956, 148, № 3, 150—155 (нем.)

Рассмотрено практическое применение теории ступенчатой деструкции. Авторами показано, что при решении обратной задачи вычисления вероятностей деструкции цепных молекул на основе экспериментально найденной временной зависимости функции распределения необходимо применение возможно более полигомог. исходного материала и определение функции распределения через сравнительно короткий промежуток времени. Сообщение I см. РЖХим., 1955, 31412. О. Ив

15596. **Термическая деградация полимеров как функция молекулярной структуры и разветвленности.**

Мадорский, Страус (Thermal degradation of polymers as a function of molecular structure and branching. Madorsky S. L., Straus S.), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 222—239 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

Различия в термич. устойчивости полимерных цепей и характер деструкции авторы связывают с молекулярной структурой цепей, природой и частотой ответвлений от основной цепи. При деструкции поли-α-метилстирола (вакуум, 200—500°) выделяется только мономер, при деструкции полиметилена — ряд продуктов, содержащих в молекулярной цепи 2—50 атомов С, при деструкции полиизобутилена—мономер и высокомолекулярные осколки. При 350° наименее стоек поли-α-метилстирол и наиболее стоек политетрафторэтилен. Р. Милютинская

15597. **Факторы, влияющие на термическую стабильность политетрафторэтилена. Флорин, Уолл, Браун, Хаймо, Майклсен** (Factors affecting the thermal stability of polytetrafluoroethylene. Florin R. E., Wall L. A., Brown D. W., Hymo L. A., Michaelsen J. D.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 53, № 2, 121—130 (англ.)

Исследована возможность повышения термостабильности политетрафторэтилена (I) путем изменения условий полимеризации тетрафторэтилена: а) проведения полимеризации в присутствии фторуглеродных катализаторов (перфтордиметилртути, перфторметилйодида, F_2) или фотохимически, чтобы устранить лабильные концевые нефторуглеродные группы в полимерной цепи, которые могут служить центрами инициирования при термич. деструкции, б) включения в полимерную цепь структурных звеньев, обусловливающих передачу цепи и инактивацию свободных радикалов, образующихся при деполимеризации, или добавки к полимеризующейся смеси в-в, способных к блокированию радикалов или передачи цепи (S, Se, галоидзамещ. ароматич. углеводороды). Ни один из этих приемов не привел к уменьшению скорости термич. деструкции, из чего заключено, что деструкция I происходит в результате разрыва связей С — С. Л. Песин

15598. **Пиролиз меченых сополимеров для выяснения их структуры. Мортленд, Браун** (Pyrolysis of labeled copolymers in relation to structure. Morthland F. W., Brown Weldon G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 469—472 (англ.)

Изучена термич. деполимеризация сополимеров стирола-β-C^{14} (I) с *о*-II), *м*-(III), *п*-(IV) и α-метилстиролом (V),содержащих сегменты—¦—R_1CH—|—CH_2—¦—R_2CH-—|— CH_2—|—. Установлено, что при термич. разложении сополимеров I с III и IV образуется смесь мономеров, в которой распределение радиоактивности между двумя мономерами близко к теоретич. отношению (3 : 1). По мнению авторов это доказывает: 1) что процесс деструкции протекает не за счет отрыва от концов исходной цепи, 2) что вероятность разрыва в основной цепи с образованием четных и нечетных фрагментов одинакова и 3) что во время деструкции не имеет места полимеризация образовавшихся мономеров. Взаимодействием 0,04 моля CO_2 содержащей 0,8 *мкюри* C^{14}, с хлористым бензилмагнием получают меченую фенилуксусную к-ту (VI) с 80% радиохим. выходом. Восстановлением 4,39 *г* VI при помощи $LiAlH_4$ получают 3,85 *г*·β-фенилэтилового -α-C^{14} спирта (VII), т. кип. 219—221°, n_D^{20} 1,5292. Дегидратацией VII в присутствии 3,5 *г* KOH и гидрохинона получают 3,25 *г* почти чистого стирола, выход 72%, n_D^{20} 1,5468. II, III и IV получают дегидрированием метилт(лилкарбинолов над Al_2O_3 в паровой фазе. V применяют технич. Сополимеризацию проводят в эвакуированных запаянных трубках (60°, 16—18 час.) при соотношении компонентов 4 : 1, 1 : 1 и 1 : 4. Степень превращения 20—40%. Смеси с V в отношении 4 : 1 полимеризовали 46 час. (29% конверсии) и в отношении 1 : 4 238 час. (6,5% конверсии). Полимеры очищают переосаждением из CH_2Cl_2 метиловым спиртом и тщательно сушат. Пиролиз проводят в эвакуированной системе, в которую помещают образцы сополимеров в виде пленок, при 300 и 400°. Продукты пиролиза собирают и подвергают радиохимич. анализу, заключающемуся в превращении стиролов каталитич. гидрированием в соответствующие этилбензолы, разделении компонентов фракционной перегонкой и определении активности в разделенных продуктах. Выход мономерных продуктов не превышал 60%; в сосуде для пиролиза ни в одном опыте не наблюдали образования остатка. Е. Кронгауз

15599. **Термические и фотохимические процессы в полистироле в застеклованном состоянии. Уолл, Трайон** (Thermal and photochemical processes in polystyrene in the glassy state. Wall Leo A., Tryon Max), Nature, 1956, 178, № 4524, 101—102 (англ.)

При облучении пленок из полистирола УФ-светом происходит заметное уменьшение прозрачности полимера в УФ-области, причем последующее хранение пленок в темноте еще больше уменьшает их прозрачность. Эффект последействия наиболее заметен в области 3400 А, увеличение поглощения в этой области является результатом одновременного протекания двух независимых процессов первого порядка с константами $\kappa_s = 10^{11}$ exp (— 23500/*RT*) и $k_f = 10^7$ exp (— 16400/*RT*). Авторы рассматривают возможные механизмы этих процессов. А. Праведников

15600. **Реакционно-кинетические исследования перлона. Маттес** (Reaktionskinetische Betrachtungen am Perlon. Matthes Arno), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1955 (1956), № 6, 81—92, Diskuss. 92 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 22635.

15601. **Кинетика и механизм быстрой полимеризации капролактама. Вихтерле** (Reaktionskinetik und Mechanismus der Schnellpolymerisation von Caprolactam. Wichterle Oto), Abhandl Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1955 (1956), № 6, 59—63, Diskuss. 63—64 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 22634.

15602. **Внутренняя полимеризация виниловых соединений в волокне. II. Внутренняя полимеризация акрилонитрила из паровой фазы в волокне шелка. III. Внутренняя полимеризация акрилонитрила из паровой фазы в волокне шелка. IV. Свойства волокна шелка полиакрилонитрила после внутренней полимеризации из паровой фазы. Нэгиси, Араи** (ビニル化合物の纖維內部重合に關する硏究.第 2 報.絹纖維內部に於けるアクリロニトリルの氣相重合について.(I) 第3報．絹纖維內部に於けるアクリロニトリルの氣相重合について(II).第4報.氣相法によるアクリロニトリル內部重合 絹纖維の諸性質について(I)．根岸道治，新井幸三) 工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 11, 881—885; № 12, 933—935 (япон).

II. В развитие предыдущей работы (сообщение I, РЖХим, 1957, 11949) исследована полимеризация в волокнах шелка, погруженных сначала в р-р персульфата аммония (I) с добавкой поверхностноактивных в-в неионного типа, и затем обработанных парами акрилонитрила (II) в закрытом сосуде. Привес волокна после сушки (обозначаемый как вес полимера) снижается в присутствии воздуха в сосуде; слишком продолжитель-

ная откачка приводит к высушиванию образца, вследствие чего затрудняется диффузия II в волокна. Эвакуирование до 4 *мм* рт. ст. за 5—10 мин. и полимеризация при 30° в течение 5 час. дает привес ~40%. Логарифм привеса линейно зависит от конц-ии I.

III. Исследовано влияние т-ры и времени р-ции. Привес волокна при полимеризационной обработке подчиняется изотерме Ленгмюра, и, повидимому, представляет активированную адсорбцию. Обработанные волокна легко и гомогенно окрашиваются кислыми или целитоновыми красителями.

IV. Определены денье, прочность на разрыв и удлинение (при обрыве) отдельных фибрил шелка при 65%-ной относительной влажности и в мокром состоянии, содержащие различные кол-ва полиакрилонитрила (III) (0—60 вес. %), лополимеризованного при 30 и 45°. Образцы, обработанные при 30°, содержащие до 35 вес. % III, показали максим. прочность и удлинение при введении 10—20 вес. % полимера, тогда как фибрилы, обработанные при 45°, содержащие 35—60% I, обладают механич. свойствами, изменяющимися с колвом введенного полимера. Приведены рентгенограммы необработанных фибрил и фибрил, обработанных при 30° 17,4 и 42,7% I. Сильная интерференция для константы решетки 5,22 A предполагает присутствие кристаллич. области I в волокнах. Отмечена наибольшая кристалличность у образца, содержащего 17,4% I; с этим связывается изменение механич. свойств. Также предполагается ориентация I в фибрилах при небольших добавках. Измерения поглощения влаги при 65%-ной относительной влажности подтверждают дополнительные характеристики поглощения влажности для I и фиброина.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14216. Inouye Katsuya

15603. Исследования в ряду поливинилацетата. Синтез поливинилформалей в солянокислой среде. **К о с т е с к у, М а т е е с к у, О п р е с к у** (Studii in seria acetatului de polivinil. Sinteza formalilor polivinilici în mediu de acid clorhidric. C o s t e s c u D a n C., M a t e e s c u M., O p r e s c u N.), Studii şi cercetări chim., 1955, 3, № 3-4, 313—324 (рум.; рез. русс., франц.)

Описан метод прямого гидролиза поливинилацетата и получения из него поливинилформалей заданного состава (по содержанию OH-групп, ацеталированных OH-групп и $OOCCH_3$-групп) в солянокислой среде. Для получения водорастворимого полимера гидролиз проводят в 20—35%-ной HCl (30 *г* полимера в 100 *мл* к-ты); при 25° р-ция завершается за несколько часов. Ацеталирование 30%-ным формалином (избыток 100%) проводят после окончания гидролиза в течение 4—10 час. при 25°. Типичный анализ поливинилформаля, полученного по описанной методике: ацеталированных OH-групп — 70—72%, OH-групп 22—23%, ацетильных групп 7—5%. Осажденный из кислого р-ра сильным разбавлением водой полимер представляет собой мелкий порошок, не содержащий Cl. При эмалировке электропроводов поливинилформалем такого типа получены результаты, близкие к результатам, получаемым при использовании поливинилформалей, полученных в дорогостоющих и огнеопасных р-рителях.

Л. Песин

15604. Винилиденхлоридные смолы. I. Предварительные опыты по сополимеризации винилиденхлорида и хлористого винила. II. Влияние эмульгаторов на сополимеризацию. **М а ю м и, С и б у я, С у г а т а** (鹽化ビニリデン樹脂の研究. 第1報. 鹽化ビニルとの共重合に關する予備實驗(その1). 第2報. 鹽化ビニルとの共重合に與關する予備實驗. 弓莞雄土篤, 澁谷理, 菅田清, 藏) 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 9, 696—699 (япон.)

I. Проведена сополимеризация винилиденхлорида (I) и винилхлорида (II) при различных соотношениях I к II в присутствии катализаторов: персульфата калия (III), перекиси бензоила (IV), H_2O_2 (V), $KClO_4$ и Cl_2. При изучении влияния катализаторов на выход, степень полимеризации (СП) и т-ру размягчения (18 *г* I, 2 *г* II и 0,1 *г* катализаторов) установлено, что при применении III, IV, и V выход равен 93; 49,5 и 47,5%; СП 340, 440 и 320; т. размягч. 125, 133 и 134°, соответственно. Сополимеризация проводилась при соотношениях I : II от 93 : 7 до 74 : 26. При отношении I : II = 80 : 20 выход 100%, СП 360, т. размягч. 138°. Изучалось также влияние pH р-ра на полимеризацию.

II. Исследовалось влияние эмульгаторов (сульфаты высших спиртов, эфиры бензолсульфокислоты и др.) на сополимеризацию I и II. Определялась зависимость выхода, степени полимеризации и т-ры размягчения полимера от применяемого эмульгатора.

В. Иоффе

15605. Исследование некоторых производных поливинилового спирта. **Л а г а ш** (Étude de quelques dérivés de l'alcool polyvinylique) L a g a c h e M i c h e l), Ann. chimie, 1956, 1, jan.-fevr., 5—52 (франц.)

Изучены некоторые р-ции замещения OH-групп поливинилового спирта (I) с целью сравнения реакционной способности I и целлюлозы и выяснения роли первичных и вторичных OH-групп, H-связей и структурных особенностей обоих соединений. При действии *n*-толуолсульфохлорида в пиридине на I при 56° за 1 час или при ~20° за 10 дней образуются тозиловые эфиры поливинилового спирта (II) со степенью замещения в 30—35 и 40—45% от теоретич. соответственно. Одновременно протекают две побочные р-ции, приводящие к замещению на хлор в кол-ве 15% и к отщеплению тозильных групп с образованием кислородных мостиков. При нагревании II с NH_4OH в водн., спиртовой или ацетоновой средах происходит отщепление тозильных групп без аминирования. Этот факт согласуется с гипотезой, что для аминирования необходимо промежуточное образование *α*-окиси при участии OH-группы соседнего C-атома, которой в случае I не имеется. Пиридин образует с II четвертичные аммониевые основания; при действии галоидных солей (KJ и CaJ_2 в ацетоне или йод- и бромгидратов пиридина) на II происходит частичный обмен тозильных групп (по месту вторичных гидроксилов) на галоид; в большей степени наблюдается отщепление тозильных групп с образованием внутримолекулярных кислородных мостиков, так как продукт р-ции остается растворимым. Изучена р-ция I с окисью этилена (III) в водно-щел. среде. На каждую OH-группу присоединяется только 1 моль III и, очевидно, не образуется полиэфирных боковых цепей. Оксиэтилоксиполивинил слабо кристалличен, но размеры кристаллич. ячейки I в нем сохранены. В изученных условиях (в нейтр., слабо и сильно щел. среде, в пиридине) I и II не реагируют с монохлоруксусной к-той (IV), но дают производные с фталевой к-той. Отличие в поведении I и целлюлозы при р-ции с III и IV можно объяснить тем, что I, вероятно, не дает с сильными щелочами продуктов присоединения типа алкалицеллюлоз. Автор приходит к выводу, что в высокомолекулярных соединениях главное значение для р-ций с OH-группами имеет не первичный или вторичный характер, а степень их участия во внутри- и межмолекулярных H-связях.

Е. Каверзнева

15606. Реакция между полимерами и изоцианатами. I. Фенилуретан поливинилового спирта. **М а с и о, Н а к а н о, К и м у р а** (高分子化合物とイソシアナートとの反應に關する研究(第1報) ポリビニルアルコールフエニルウレタンについて. 增尾富士雄, 中野利文, 木村善男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 5. 365—366 (япон.)

Фенилизоцианат и поливинилацетат (мол. отношение от 4 : 10 до 13 : 10) кипятят 1 — 4 часа в ксилоле или пиридине. Фенилуретан выделяют фильтрованием (в случае применения ксилола в качестве р-рителя) или выливанием в воду (в случае пиридина), промывают водой и сушат. Экстрагирование полиуретана эфиром показало, что в различных опытах содержание дифенилмочевины колеблется от 9,5 до 70%. Степень перехода в уретан, вычисленная по содержанию N в соединении после экстрагирования эфиром, составляла не более 65%. Сополимер винилфенилуретана и винилацетата был получен синтезом уретана и последующим ацетилированием. Качественно описаны некоторые механич. свойства и растворимость полученных соединений. Г. Колесников

15607. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 88. О полиамидах, содержащих простые эфирные связи в цепи макромолекулы. Коршак В. В., Челнокова Г. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 103—107

С целью выяснения влияния на свойства полиамидов (ПА) наличия в полимерной цепи простой эфирной связи синтезированы и исследованы ПА из дигликолевой к-ты (I) и гексаметилендиамина (II), ди (γ-аминопропилового)-эфира этиленгликоля (III), и адипиновой (IV), азелаиновой (V), себациновой (VI) и терефталевой (VII) к-т, а также смешанные полиамиды (СПА) из ε-капролактама (VIII) и соли III с IV (АД) и из соли IV с II и АД. Полученные ПА представляют собой твердые гибкие в-ва, растворимые в крезоле и HCl (к-те). Все они, кроме ПА из VII, растворяются в спирте и метилцеллосольве при нагревании, выпадая при охлаждении р-ров. Введение атома O в цепь ПА приводит к понижению т-ры плавления и повышению растворимости по сравнению с ПА, с таким же числом атомов в звене, но не содержащим простой эфирной связи. Эфирный кислород в остатке дикарбоновой к-ты вызывает бо́льшее снижение т-ры плавления ПА, чем эфирный кислород в остатке диамина. Удлинение звена макромолекулы за счет введения метиленовых групп приводит к понижению т-ры плавления полиамидов. СПА на основе VIII и АД представляют собой твердые, бесцветные, роговидные в-ва, способные к волокнообразованию. I получают нагреванием $CH_2ClCOOH$ с водн. р-ром $Ba(OH)_2$, выход 71%, т. пл. 143,5—144° (из воды). Из 20 *г* I в 70 *мл* 80%-ного спирта и 19,2 *г* II в 5 *мл* 80%-ного спирта получают соль I с II, выход 70%, т. пл. 165—166°. Соль VII с II получают кипячением, 0,148 моля III, 0,187 моля VII и 200 *мл* спирта, выход 40%, т. пл. 208—209° (из сп.) Соль III с IV получают нагреванием 8,3 *г* IV в 20 *мл* спирта с 10 *г* III, выход 66%, т. пл. 119—120° (из сп.). Соли V и VI с III получают аналогично; т-ра плавления соли V с III 114—115°, соли III с VI 147—148°. Сообщение 87 см. РЖХим, 1957, 8335. С. Виноградова

15608. Из области высокомолекулярных соединений сообщение 89. О трехкомпонентных системах смешанных полиамидов, включающих аминокислоты. Коршак, В.В., Фрунзе Т. М., Дикарева Т. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 108—113

Исследованы трехкомпонентные системы смешанных полиамидов (СПА), полученных из ω-аминоэнантовой, ω-аминопеларгоновой или ω-аминоундекановой к-т, солей гексаметилендиамина с адипиновой, азелаиновой или себациновой к-тами и ε-капролактама в различных комбинациях. СПА являются твердыми рогообразными непрозрачными продуктами с т. пл. 125—209°. В расплавленном состоянии они легко вытягиваются в нити, способные к холодной вытяжке, растворимы в феноле, крезоле, HCOOH и крепких минер. к-тах; некоторые СПА растворяются в спирте. Установлено, что наиболее низкие т-ры плавления и наилучшая растворимость характерны для СПА, имеющих средние составы и находящихся в центральной части диаграммы «состав — свойства». Найдено, что области, ограниченные изотермами, сдвинуты в сторону нечетных компонентов, а также компонентов, имеющих более длинные молекулы. Е. Кронгауз

15609. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 90. Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с тетралином. Колесников Г. С., Коршак В. В., Андреева М. А., Китайгородский А. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 114—119

Исследована поликонденсация 1,2-дихлорэтана (I) с тетралином (II) в присутствии $AlCl_3$. При уменьшении соотношения II : I, при прочих равных условиях мол. вес политетралиленэтила (III) возрастает, достигает максим. значения при соотношении равном 1,10, после чего мол. вес. III понижается. Образование трехмерных продуктов р-ции не наблюдается даже при большом избытке I. Выход низкомолекулярного продукта р-ции 1,2-ди-(β-тетралил)-этана (IV) понижается с уменьшением конц-ии II, достигая минимума при соотношении I : II равном 1,25. Исследование влияния конц-ии $AlCl_3$ на выход и мол. вес. III показало, что увеличение конц-ии $AlCl_3$ приводит вначале к увеличению выхода III; при достижении конц-ии $AlCl_3$ равной 9—10 мол. % от II выход III становится практически постоянным; мол. вес. III не зависит от конц-ии $AlCl_3$ (в пределах от 3 до 12% $AlCl_3$ от II). Исследование вязкостей р-ров III в C_6H_6 различной конц-ии показало, что мол. веса III, найденные вискозиметрически, не зависят от конц-ии р-ра III в пределе от 1 до 10 на 100 *мл*. Строение IV было установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа. IV был перегнан при 190—215°/ 2 *мм* и дважды перекристаллизован из смеси спирт-I (4 : 1), т. пл. 99—100°; доказать строение III деструктивным окислением не удалось. На основании строения IV и соображений об ориентирующем влиянии заместителей в бензольном ядре, авторы предполагают, что тетралиловые остатки в III соединены между собой группами — CH_2CH_2 —, находящимися в орто-положении друг к другу в основном звене А. С. Виноградова

15610. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 91. Переарилирование 1,2-дифенилэтана при различных температурах. Сообщение 92. Влияние концентрации катализатора на переарилирование 1,2 дифенилэтана. Колесников Г. С., Коршак В. В. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 232—42.

91. Изучено влияние т-ры на р-цию переарилирования 1,2-дифенилэтана (I) (Коршак В. В., Колесников Г. С., Докл. АН СССР, 950, 70, 625) и показано что эта р-ция подчиняется закономерностям р-ции 2-го порядка; энергия активации 11400 ± 500 *кал/моль*. Найдено, что полимер максим. мол. веса образуется при 150°. При высоких т-рах наряду с растворимыми полимерами образуются трехмерные и образование трехмерных полимеров сопровождается понижением мол. веса растворимых полимеров. Авторы считают, что образование трехмерных полимеров происходит главным образом за счет наиболее высокомолекулярной части продуктов р-ции. Показано, что рост полимера происходит не только за счет р-ции растущей молекулы полимера с I, но и за счет р-ции такой молекулы с молекулами полимера.

92. Изучено влияние конц-ии $AlCl_3$ на р-цию переарилирования I и найдено, что константа скорости р-ции прямо пропорциональна конц-ии $AlCl_3$. При 140° повышение конц-ии $AlCl_3$ приводит к образованию трех-

мерных продуктов и понижению мол. веса растворимого полимера. Г. Колесников

15611. О процессе образования полиамидных смол. V. Об участии полимеризационных и поликонденсационных реакций в процессе превращения ε-капролактама в полимер. Шпитальный А. С., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 530—534

С целью получения дополнительных данных о механизме превращения ε-капролактама (I) в полимер (II) исследовано получение II изолированными друг от друга р-циями поликонденсации и полимеризации, а также проведена серия опытов по получению II из I в присутствии различных кол-в воды. Ступенчатая полимеризация I была осуществлена взаимодействием адипиновой к-ты (III) с I (III и I перед р-цией были тщательно высушены). Небольшие кол-ва III замедляют полимеризацию I, большие кол-ва ускоряют ее. Поликонденсация была изучена на примере поликонденсации низкомолекулярных полиамидных полимеров (IV) (IV — промежуточные продукты превращения I во II), которые до р-ции полностью освобождали от I и от водорастворимых продуктов. Установлено, что поликонденсационные р-ции протекают значительно быстрее ступенчатой полимеризации. Превращение I в II в присутствии воды осуществляется как поликонденсацией, так и полимеризацией, что подтверждается незначительной конц-ией низкомолекулярных полимеров в реакционной массе во время протекания процесса, увеличением скорости процесса с увеличением кол-ва воды в реакционной масе и уменьшением числа функциональных групп в реакционной массе к концу процесса. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 2188.

С. Виноградова

15612. Линейные полиэфиры со спиртовыми концевыми группами и их определение. Керн, Мунк, Забель, Шмидт (Lineare Polyester mit alkoholischen Endgruppen und deren Bestimmung. Kern W., Munk R., Sabel A., Schmidt K. H.), Makromolek. Chem., 1956, **17**, № 3, 201—218 (нем.; рез. англ.)

Для сравнения значений мол. веса, найденных хим. и физ. методами, из янтарной к-ты (I) и 1,6-гександиола (II) нагреванием в N_2 (34%-ный избыток II и 1% *n*-толуолсульфокислоты (III)) синтезированы полиэфиры I и II с концевыми OH-группами. Высокомол. полиэфиры с преобладанием концевых OH-групп получены конденсацией полиэфиров, синтезированных из эквимол. кол-в I и II, с II и последующим удалением III. Р-ция между полиэфирами, содержащими OH-группы, и фенилизоцианатом (IV) приводит к образованию полиэфирдиуретанов, которые образуются также при взаимодействии высокомол. полиэфиров с IV в среде IV; свободные COOH-группы полностью реагируют с IV в присутствии безводн. пиридина как катализатора. Мол. вес полиэфирдиуретанов рассчитан по содержанию N_2 с удовлетворительной точностью до $\sim 10^4$. Гидролизом полиэфирдиуретанов разб. к-тами получен анилин, который был определен количественно фотометрич. методом. По кол-ву образовавшегося анилина можно определить мол. вес с достаточной точностью до $8 \cdot 10^4$. Г. Бабкин

15613. Полибензилы из бензилового спирта и хлористого сульфурила. Гиббонс, Гиббонс, Вулфром (Polybenzyls from benzyl alcohol and sulfuryl chloride. Gibbons R. A., Gibbons Marian N., Wolfrom M. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6374 (англ.)

При попытке синтезировать бензиловый эфир хлорсульфоновой к-ты действием хлористого сульфурила на бензиловый спирт авторы получили твердую смолу состава $H(C_7H_6)_{10}Cl$, т. пл. $\sim 60°$.

Г. Колесников

15614. О взаимодействии ароматических диальдегидов, содержащих простую эфирную связь, с алифатическими диаминами. Крессиг, Гребер (Über die Umsetzungen aromatischer Ätherdialdehyde mit aliphatischen Diaminen. Krässig H., Greber G.), Makromolek. Chem., 1956, **17**, № 2, 158—180 (нем.; рез. англ.)

Исследовано взаимодействие метиленгликоль-(I), диэтиленгликоль-(II), триэтиленгликоль-(III)-*бис*-(4-формилфениловых эфиров) с этилен-(IV), пропилен-(V) тетраметилен-(VI), гексаметилен-(VII)диаминами, а также с γ,γ'-диаминодипропиловым эфиром (VIII), β,β'-диаминодиэтиламином(IX), β,β'-диаминодиэтиловым эфиром (X) и β,β'-диаминодиэтилсульфидом (XI) в разб. р-рах. Конденсация I — III с IV — VII в эфире-CH_3OH и в CH_3OH приводит к образованию линейных аморфных продуктов: $O(=HCRCH=N(CH_2)_nN=)_x H_2$, за исключением продуктов взаимодействия II с VII и III с VI, которые представляют собой, очевидно, продукты конденсации циклич. строения $(=HCC_6H_4O(CH_2CH_2O)_2C_6H_4CH=N(CH_2)_6N=)_3$ и $(=HCC_6H_4O(CH_2CH_2O)_3C_6H_4CH=N(CH_2)_4N=)_3$ соответственно. Перечисляются исходные в-ва, x и мол. вес. продукта р-ции (по содержанию O_2), мол. вес (криоскопич.), выход продукта р-ции в %, его т. разл. в°С: **I, IV**, 3, 858,—, 71, 210—215; **I, V**, 3, 901,—, 95, 150—155; **I, VI**, 10, 3101, 1224, 78, 165—172; **I, VII**, 8, 2709, 1547, 72, 130—135°; **II, IV**, 3, 1033,—, 89, 185—190; **II, V**, 3, 1075,—, 79, 146—154; **II, VI**, 3, 1117,—, 82, 130—135°; **II, VII**, выше 10, —, 1243 ($x = 3$), 81, 118—125; **III, IV**, 2, 782,—, 78, 123—127; **III, V**, 2, 810,—, 75, 105—110; **III, VI**, выше 10, —, 1272 ($x = 3$), 88, 112—118; **III, VII**, 6, 2649, 863, 73, 86—91. Конденсация I с VIII приводит к образованию 44-членного цикла $(=HCC_6H_4OCH_2OC_6H_4CH=N(CH_2)_3O-(CH_2)_3N=)_2$ (**XII**), выход 79%, т. разл. 180—185°. Гидрированием **XII** при помощи $LiAlH_4$ получают циклич. вторичный амин $(-CH_2C_6H_4OCH_2OC_6H_4CH_2-NH(CH_2)_3O(CH_2)_3NH-)_2$, выход 67%, т. пл. 110—115°. При взаимодействии **I** с **IX** получают 40-членное циклич. Шиффово основание $(=HCC_6H_4OCH_2OC_6H_4CH=N(CH_2)_2NH(CH_2)_2N=)_2$ (**XIII**), выход 67%, т. разл. 182—187°, а также небольшое кол-во аморфного желтого продукта, т. разл. 175—180°, не соответствующего по составу полимерному Шиффову основанию. Гидрированием **XIII** при помощи $LiAlH_4$ получают соответствующий циклич. вторичный амин $(C_{19}H_{25}N_3O_2)_2$, выход 79%, т. пл. 145—147°. Конденсация I с X приводит к образованию 26-членного цикла $O(CH_2)_2N=CHC_6H_4OCH_2C_6H_4CH=NCH_2CH_2$ (**XIV**), выход 73 и 86% соответственно, т. разл. 183—185°. Гидрированием **XIV** при помощи $LiAlH_4$ получают вторичный амин $NH(CH_2)_2O(CH_2)_2NHCH_2C_6H_4-OCH_2OC_6H_4CH_2$ (**XV**), выход 77%, т. пл. 120—122°. Обработкой **XV** *n*-бромфенилизоцианатом в сухом ксилоле получают $BrC_6H_4NHCON(CH_2)_2O(CH_2)_2N-(CONHC_6H_4Br)CH_2C_6H_4OCH_2OC_6H_4CH_2$, выход 91%, т. разл. 255—256°. **I** реагирует с **XI** с образованием аморфного трудно растворимого, очевидно, тримерного продукта $(=HCC_6H_4OCH_2OC_6H_4-CH=N(CH_2)_2S-(CH_2)_2N=)_x$ выход 28%, т. разл. 150—155°. Конденсация **II** с **VIII** приводит к образованию 52-членного цикла $(=HCC_6H_4(OCH_2CH_2)_2OC_6H_4CH=N(CH_2)_3O(CH_2)_3N=)_2$ (**XVI**), выход 95%, т. разл. 104—110°. Гидрированием **XVI** при помощи $LiAlH_4$ получают смолообразный циклич. вторичный амин $(C_{24}H_{34}N_2O_4)_2$, выход 77%. Из **II** и **IX** образуется 24-членный циклич. продукт $NHCH_2CH_2N=CHC_6H_4O(CH_2CH_2O)_2C_6H_4CH=NCH_2CH_2$

(**XVII**), выход 68%, т. разл. 115—122°. Гидрированием **XVII** при помощи $LiAlH_4$ получают желтый вязкий продукт, обработка которого HCl (к-той) приводит к образованию желто-коричневого аморфного продукта с т. разл. 205—210°, из которого удалось выделить небольшое кол-во бесцветного в-ва, т. разл. 229—234°, соответствующего трехкратной солянокислой соли 24-членного вторичного амина. При взаимодействии **XVII** с *n*-бромфенилизоцианатом получают циклич. продукт $BrC_6H_4NHCONCH_2CH_2N{=}CHC_6H_4O(CH_2CH_2O)_2C_6H_4CH{=}$ $= NCH_2CH_2$, выход 52%, т. разл. 135—138°. Взаимодействием **II** с **X** в кипящем толуоле или в CH_3OH при ~20°, а также **II** с **IX** в C_6H_6 при ~ 20° получают с выходами 68, 63 и 70% соответственно только аморфные продукты конденсации $O({=}HCC_6H_4(OCH_2CH_2)_2$-$OC_6H_4CH = N(CH_2)_2X(CH_2)_2N=)_2H_2$, где X =— O— (т .разл. 125—130°) или X = — S — (т. разл. 140—145°). Конденсацией **III** с **X** в кипящем ксилоле или в CH_3OH при ~20° получают 27-членный циклич. продукт $CH_2OCH_2CH_2N = CHC_6H_4O(CH_2CH_2O)_3C_6H_4CH=$ $= NCH_2$ (**XVIII**), выходы 30 и 47% соответственно, т. разл. 108—115°. Гидрированием **XVIII** при помощи $LiAlH_4$ получают 27-членный циклич. вторичный амин ($C_{24}H_{34}N_2O_5$), выход 70%, т. пл. 73—75°. Взаимодействием **III** с **VIII**, **IX** и **XI** не удалось получить циклич. шиффовых оснований. При длительном нагревании (30 час.) 5%-ных р-ров **XII** в C_6H_6 наблюдается увеличение числа вязкости р-ра, что связано с превращением **XII** в линейный полимер $O(= HCC_6H_4OCH_2OC_6H_4CH = N(CH_2)_3O\ (CH_2)_3N =)_{10}H_2$, т. разл. 115—125°. При нагревании 24 часа 5%-ного р-ра **XVII** в C_6H_6 наблюдается образование желтого аморфного продукта, неопределенного строения, разлагающегося при 110—120°. Авторы считают, что на основании данной работы еще нельзя сделать определенных выводов о причинах образования в тех или иных случаях мономерных или димерных многочленных циклич. продуктов. Пример проведения р-ции: к р-ру 0,01 моля **I** в 1,5 *г* сухого эфира при ~20° и перемешивании прибавляют по каплям р-р 0,01 моля **VIII** в 100 *мл* CH_3OH; спустя ~30 час. выделяется кристаллич. продукт. После 4-дневного стояния при ~20° продукт отфильтровывают, промывают CH_3OH, сушат, выход ~79%, т. разл. 180—185°.

С. Виноградова

15615. О взаимодействии терефталевого альдегида с алифатическими диаминами. Крессиг, Гребер (Über die Umsetzungen von Terephthalaldehyd mit aliphatischen Diaminen. Krässig H., Greber G.), Makromolek. Chem., 1956, **17**, №, 2 131—153 (нем.; рез. англ.)

Исследовано взаимодействие терефталевого альдегида (**I**) с алифатич. диаминами $H_2N(CH_2)_xNH_2$, где $x = 2$ (**II**), 3 (**III**), 4 (**IV**), 6 (**V**), 10 (**VI**) и $H_2N(CH_2)_nX(CH_2)_nNH_2$, [γ, γ'-диаминодипропиловым эфиром (**VII**), β,β'-диаминодиэтиловым эфиром (**VIII**), β, β'-диаминодиэтиламином (**IX**), β, β'-диаминодиэтилсульфидом (**X**)]. Конденсация **I** с **V** (соотношение 1:1) в расплаве в токе N_2 при 250° приводит к образованию красно-коричневого продукта разложения, не соответствующего по составу ожидаемому полимеру шиффова основания. Взаимодействие **I** с **V** и **VI** (соотношение 1:1) в конц. р-рах сопровождается образованием аморфных продуктов (**XI**) $O\ [{=}HCC_6H_4CH{=}N(CH_2)_nN{=}]_xH_2$. Перечисляются: исходный диамин, среда, т-ра р-ции в °C, продолжительность р-ции в час., *x*, мол. вес **XI** (по содержанию O в **XI**) выход **XI** в %, т-ра разл. в °C, р-рители **XI** (при нагревании): **V**, C_6H_6, 20; 12; 8; 1732; 93, 180—190; ксилол, пиридин, $CHCl_3$; **V**, C_6H_6. 80; 12; 10; 2161; 93; 180—190; ксилол, пиридин, $CHCl_3$; **V**, C_6H_5Cl, 132, 32; 10; 2161; 84; 180—190; ксилол, пиридин, $CHCl_3$; **VI**, C_6H_6, 80; 12; 4; 1099; 89; 139—145; C_6H_6, $CHCl_3$. При конденсации **I** с **II**—**IV** в разб. р-рах (~ 0,25% в смеси эфир-CH_3OH, CH_3OH) при ~20° получают продукты типа **XI**. Перечисляются: исходный диамин, продолжительность р-ции в час., *x*, мол. вес **XI** (по содержанию O), выход **XI** в %, т-ра разл. в °C, р-рители **XI** (при кипячении): **II**, 24; 3; 492; 95; > 330; нерастворим; **III**, 48; 3; 534; 87; 190—198; диоксан, ксилол, диметилформамид; **IV**, 48; 6; 1135; 91; 235—240; диоксан, пиридин, диметилформамид. Конденсация в разб. р-рах (~0,25% в эфир-CH_3OH, CH_3OH) смеси **I** с **V** и **VI** при ~20° приводит к получению безкислородных шиффовых оснований (**XII**), содержащих 7—8 или 10 повторяющихся единиц, связанных в циклы $({=}HCC_6H_4CH{=}$ ${=}N(CH_2)_nN{=})_x$. Перечисляются: диамин, среда, продолжительность р-ции в час., *x*, мол вес **XII** (криоскопически в нафталине или капролактаме), выход **XII** в %, т-ра разл. в °C, р-рители **XII** (при кипячении): **V**, эфир-CH_3OH, 48; 7—8; 1563 и 1627; 88, 180—190; $CHCl_3$, C_6H_6, ксилол; **V**, CH_3OH, 6; —; —; 93; 180—190; —; **VI**, CH_3OH, 12; 10; 2782 и 2818; 93; 140—145, $CHCl_3$ ксилол, пиридин. Гидрирование **XII**, полученного из **I** и **V** при помощи $LiAlH_4$ приводит к вторичному амину $({-}H_2CC_6H_4CH_2{-}NH(CH_2)_6NH{-})_{7-8}$ (**XIII**); выход **XIII** 55%, т.пл.105—108. Взаимодействие **I** с **VII** в кипящем ксилоле (12 час.) или толуоле (24 часа) сопровождается образованием желтого аморфного продукта, выход 87%, т. разл. 100—105°, а также циклич. димера (**XIV**) $({=}HCC_6H_4CH{=}N(CH_2)_3O(CH_2)_3N{=})_2$, выход 8%. Конденсация **I** с **VII** (~0,2% р-р в эфире-CH_3OH(99:1)) при ~20° приводит к получению **XIV**, выход 75%, т. разл. 135—140. Гидрированием **XIV** при помощи $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране получают вторичный циклич. амин (**XV**) $({-}CH_2C_6H_4CH_2HN(CH_2)_3O(CH_2)_3NH{-})_2$, выход 90%, т. пл. 90—91°; хлоргидрат **XV**, т. разл.340—343° *n*-Br-фенилизоцианат реагирует с **XVI** в ксилоле с образованием циклич. продукта $(C_{28}H_{30}N_4Br_2O_3)_2$, выход 91%, т. разл. 255—257°. При взаимодействии **XIV** с HCN получается нитрил **XIV** $[{-}HC(CN)C_6H_4CH(CN)NH(CH_2)_3O(CH_2)_3NH{-}]_2$, т. разл. 125—128°. Конденсация **I** с **VIII** и **IX** в C_6H_6 при 80° приводит к получению 26-членных циклич. шиффовых оснований $({=}HCC_6H_4CH{=}N{-}(CH_2)_2X(CH_2)_2N{=})_2$, где X = —O— (**XVI**) и X = —NH— (**XVII**). Выход **XVI** 94%, т. разл. 173—178°; выход **XVII** 69%, т. разл. 165—170°. **XVI** и **XVII** восстанавливаются $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране до соответствующих циклич. вторичных аминов (**XVIII** и **XIX**); выход **XVIII** 82%, т. пл. 132—134°, выход **XIX** ~73%, т. пл. 143—144°. При конденсации **I** с **IX** побочным продуктом р-ции является аморфное в-во желтого цвета. Взаимодействие **I** с **X** в кипящем толуоле, в смеси эфир-CH_3OH или в CH_3OH при ~20° приводит к получению аморфного в-ва (**XX**) строения $({=}CH - C_6H_4CH = N(CH_2)_2S{-}(CH_2)_2N{=})_x$, выходы 91%, 87% и 95% соответственно, т. разл. 180—185°; строение **XX** не выяснено. 30-часовое кипячение 4%-ного р-ра **XIV** в C_6H_6 сопровождается увеличением числа вязкости от 0,0022 для кристаллич. димера до 0,062, что связано с превращением **XIV** в линейный полимер (**XXI**); полимер в р-рах не устойчив. Превращение **XXI** в **XIV** в разб. р-рах происходит с большей скоростью, чем в конц. р-рах. Отсутствие ассоциации молекул **XXI** в р-рах было показано измерением числа вязкости р-ров **XXI** в толуоле и диоксане при 20° и 60°.

С. Виноградова

15616. О полимеризации и ее катализаторах. Сообщение IV. Новые методы получения аминосульфонов. Бедер, Герман (Neue Methoden zur Darstellung von Sulfonaminen (IV. Mitteil.: Polymerisationen

und Polymerisationskatalysatoren). Bäder Erich, Hermann Hans Dieter), Chem. Ber., 1955, 88, № 1, 41—49 (нем.)

α-Аминосульфоны (I) получают или взаимодействием сульфиновых к-т (**II**), альдегидов (**III**) и аминов (**IV**) в CH_3OH (**V**) (метод А) или взаимодействием солей **II** (напр., Na или K) с **III** и хлоргидратами или сульфатами **IV** в водн. р-ре (метод Б). Метод Б позволяет получать с лучшим выходом **I**, которые плохо кристаллизуются из **V**. При этом рекомендуется вначале вводить сульфинат и CH_2O (**VI**), а затем соль **IV**. При применении хлоргидратов алифатич. **IV** добавляют эквивалентное кол-во HCOOH (**VII**). Восстановлением хлорангидридов сульфокислот при помощи Na_2SO_3 (**VIII**) и взаимодействием полученного р-ра **II** с **VI**, **IV** и **VII** также синтезируют **I** (метод В). Во всех способах рекомендуется брать избыток **III**. По методам А и Б получены следующие соединения (указаны т. пл., выход по методам А и Б соответственно:): *бис*-(фенилсульфонметил)-амин, 154, 56, 40; N-метил-*бис*-(фенилсульфонметил)-амин, 115, 68, 10; N-этил-*бис*-(фенилсульфонметил)-амин, 71—72, 70, 0; N-фенилэтил-*бис*-(фенилсульфонметил)-амин, 136, 80; N-фенилфенилсульфонметиламин, 124, 85; N-фенил-N-этилфенилсульфонметиламин, 69—70, 75, 85; *бис*-(фенилсульфонметил)-гидразин, 150 (разл.), —, 51; *бис*-(*п*-толилсульфонметил)-амин, 173, 75, 70; N-метил-*бис*-(*п*-толилсульфонметил)-амин (**IX**), 168; 72; 76, N-этил-*бис*-(*п*-толилсульфонметил)-амин, 115; 70; 0, N-бутил-*бис*-(*п*-толилсульфонметил)-амин, 71—72, 61; 0; N-бензил-*бис*-(*п*-толилсульфонметил)-амин, 150; 83; —; N-фенилэтил-*бис*-(*п*-толилсульфонметил)-амин, 144; 76; —; тетра-(*п*-толилсульфонметиламин)-этилендиамин, 185—187; 83—; N-фенил-(*п*-толилсульфонметиламин) (**X**), 137; 83; 81; N-фенил-N-метил-*п*-толилсульфонметиламин, 113; 82; —; N-фенил-N-этил-*п*-толилсульфонметиламин, 105; 80; 77; *п*-толилсульфонметилфенилгидразин, 140 (разл.), 85, —; *бис*-(*п*-толилсульфонметил)-гидразин, 150 (разл.); —; 61; N-метил-*бис*-(β-нафтилсульфонметил)-амин (**XI**), 155; —; 75; *бис*-(*н*-октилсульфонметил)-амин, 140; 77; —; N-метил-*бис*-(*н*-октилсульфонметил)-амин, 103—104, 75; —; N-этил-*бис*-(*н*-октилсульфонметил)-амин, 46—47; 80; —; N-фенилэтил-*бис*-(*н*-октилсульфонметил)-амин, 48—50; 77; —; N-циклогексил-*бис*-(*н*-октилсульфонметил)-амин, 80; 70; —; N-фенил-*н*-октилсульфонметиламин, 88—90, 61; —. Ароматич. **IV**, у которых Н-атом в пара-положении свободен, присоединяют один или два сульфоновых остатка, в зависимости от условий, по схемам: а) $RSO_2CH_2OH + HN(C_2H_5)C_6H_5 \rightarrow RSO_2CH_2N(C_2H_5)C_6H_5 + H_2O$; б) $RSO_2CH_2OH + HN(C_2H_5)C_6H_5 + HOCH_2SO_2R \rightarrow RSO_2CH_2N(C_2H_5)C_6H_4CH_2SO_2R + 2H_2O$. При р-ции с анилином (**XII**) по схеме а получен **X**, по схеме б — *п*-(*п'*-толилсульфонметил)-анилин (**XIII**), а с избытком **II** — дисульфонамин (**XIV**). Взаимодействием диметиланилина (**XV**) с *п*-толуолсульфиновой к-той (**XVI**) и **VI** получен *п*-(*п'*-толилсульфонметил)-диметиланилин. В отличие от **I**, которые разлагаются разб. к-тами на исходные компоненты, **XIV** разлагается на **XVI**, **VI** и **XIII**; аналогично разлагаются и другие дисульфонамины (ДСА). Расщеплением ДСА, полученных из **XVI**, **VI** и алкилированных **XII**, синтезированы следующие N-алкилсульфонанилины: *п*-(*п'*-толилсульфонметил)-N-(*п'*-толилсульфонметил)-анилин (**XVII**), т. пл. 172°; **XIII**, т. пл. 205—207°; *п*-(*п'*-толилсульфонметил)-N-(метил-*п*-толилсульфонметил)-анилин, (**XVIII**), т. пл. 164—166°; *п*-(*п'*-толилсульфонметил)-N-(этил-*п'*-толилсульфонметил)-анилин (**XIX**), т. пл. 146—147°; *п*-(*п'*-толилсульфонметил)-N-этиланилин (**XX**), т. пл. 132° и *п*-(*п'*-толилсульфонметил)-N-диметиланилин (**XXI**), т. пл. 195°. Взаимодействием **XVI** с ацетальдегидом и масляным альдегидом и ароматич. **IV** получены 3-(*п*-толилсульфонил)-бутилиденанилин, выход 40%, т. пл. 161°, 3-(*п*-толилсульфонил)-бутилиден-*п*-толуидин, выход 40% т. пл. 165°; 2-этил-3-(*п*-толилсульфонил)-гекселиденанилин, выход 60%, т. пл. 147—148°, и 2-этил-3-(*п*-толилсульфонил)-гекселиден-*п*-толуидин, выход 70%, т. пл. 145° (из CH_3OH). Эти в-ва не являются катализаторами полимеризации. Первичные и вторичные алифатич. **IV**, а также вторичные и третичные ароматич. **IV** аналогичных продуктов не дают. Для получения **IX** по методу В хлорангидрид *п*-толуолсульфокислоты восстанавливают водн. горячим р-ром **VIII** и $NaHCO_3$ (**XXII**), добавляют 40%-ный р-р **VI** и 30%-ный р-р CH_3NH_2 и затем конц. **VII**, выход 70,1%, т. пл. 168° (из **V**). Аналогично из хлорангидрида β-нафталинсульфокислоты получают **XI**, выход 69%, т. пл. 155° (из C_6H_6), из хлорангидрида *н*-гептансульфокислоты — N-метил-*бис*-(*н*-гептилсульфонметил)-амин, выход 56%, т. пл. 100—102° (из **V**). 2,4-Толуолдисульфиновая к-та (**XXIII**) получена восстановлением хлорангидрида 2,4-толуолдисульфокислоты (т. пл. 153—154°) при помощи **VIII** и **XXII** при 70—80°, выход 60%, т. пл. 100—102° (разл.). Для идентификации **XXIII** получены 2,4-толуолдисульфиновокислый бензиламин, т. пл. 189° (из сп.), 2,4-толуолдисульфиновокислый *п*-толуидин, т. пл. 159—160°, кислая соль дибутиламина и 2,4-толуолдисульфиновой к-ты, т. пл. 89—91°, и диметилтолил-2,4-дисульфон, т. пл. 152—153°. Взаимодействием **XVI** с 40%-ным р-ром **VI** и **XII** в **V** получают **XVII**; выход 70%, т. пл. 172°. Аналогично получают **XIX**, т. пл. 146—147° и **XVIII**. **XXI** получен кипячением эквивалентных кол-в **XVI** и **XV** с небольшим избытком 40%-ного р-ра **VI**, т. пл. 195°. **XIII** получают: а) нагреванием **XVII** с 100—150-кратным избытком разб. H_2SO_4, выход 10—20%, т. пл. 205—207° (из бзл.); б) взаимодействием **XVI**, 40%-ного р-ра **VI** и **XII** в **V**, т. пл. 205—207°; в) кипячением бромистого *п*-нитробензила с *п*-толуолсульфиновокислым натрием в **V** получают *п*-нитробензил-*п*-толилсульфон (**XXIV**), т. пл. 183° (из хлф.); восстановлением **XXIV** железом при 85—90° получают **XIII**, т. пл. 205—207° (из бзл.). **XX** получают по схеме, а из **XIX**, выход 50—60%, т. пл. 132°. Взаимодействием **XVI** с акролеином получают 1-окси-1-(*п*-толилсульфонил)-3-(*п*-толилсульфонил)-пропан, выход 63%, т. пл. 100° (из воды). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 8338. А. Моисеев

15617. Синтез и хроматография на бумаге продуктов поликонденсации новолачного типа, содержащих от 4 до 6 бензольных ядер. Сэто, Такахаси, Хориути (4～6核體ノボラシクの合成と高次縮合物のペーパークロマトグラフィー. 瀬戸正二, 高橋秋水, 堀内光), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 5, 376—381 (япон.)

Синтезированы многоядерные продукты поликонденсации новолачного типа: 2,4,6-три-(4-оксибензил)-фенол, т. пл. 173—174°, *бис*-[2-окси-5-(4-оксибензил)-фенил]-метан, т. пл. 145,5—146,0°; 2,6-*бис*-[2-окси-3-(2-оксибензил)-бензил-фенол, т. пл. 145—146°; 2,6-*бис*-[-2-окси-5-(4-оксибензил)-бензил]-фенол, т. пл. 145° и 4,4'-диокси-3,3',5,5-тетра-(4-оксибензил)-дифенилметан, т. пл. 201—202°. Была проведена хроматография этих в-в на бумаге в двух направлениях, причем в качестве первого распределяющего р-рителя применяли воду при 80° или очень разб. р-р NH_4OH при 25°, а в качестве второго распределяющего р-рителя — смесь C_6H_6, CH_3COOH и воды. Приведены схемы хроматограмм.

Г. Колесников

15618. О реакциях образования полиорганосилоксанов методом гетерофункциональной конденсации. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Хрусталева Е. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1102—1107

При нагревании диметилдиацетоксисилана и метилфенилдиацетоксисилана с $C_6H_5SiCl_3$ (I) и $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ (II) до 100—110° в присутствии $FeCl_3$, как катализатора (1,0%), в течение 1 часа, происходит р-ция конденса-

ции с образованием полиорганосилоксанов и выделением CH_3COCl в случае р-ции с I и $CH_3COOC_2H_5$ — в случае р-ции с II. В отсутствие катализатора р-ция не наблюдается. Водн. $FeCl_3$ способствует более быстрому течению р-ции. Г. Моцарев

15619. Расщепление углеводов щелочью. Часть IX. Целлобиоза, целлобиулоза, целлотетраоза и ламинарин. Корбетт, Кеннер (The degradation of carbohydrates by alkali. Part IX. Cellobiose, cellobiulose, cellotetraose and laminarin. Corbett W. M., Kenner J.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1431—1435 (англ.)

Продолжая исследование действия щелочей на углеводы (РЖХим, 1954, 37729; 1955, 18816; Часть VIII, РЖХим, 1955, 18817), авторы изучили действие р-ра $Ca(OH)_2$ (I) на целлобиозу (II) и целлобиулозу (III) и нашли, что эти дисахариды так же, как и лактоза и лактулоза и с той же скоростью расщепляются до D-глюкоизосахариновой к-ты (IV) и D-глюкозы (V). Целлотетраоза (VI) под действием I испытывает последовательное отщепление конечных глюкозных остатков (ОГ-процесс) (после предварительной их изомеризации до фруктозных) с образованием из них IV; кол-во V после окончания процесса достигает 40%. Для подтверждения предположения, что подобный ОГ-процесс лежит в основе действия щелочи на гидро- и оксицеллюлозы, исследовано действие I на ламинарин (VII). VII претерпевает ОГ-процесс и образует глюкометасахариновую к-ту (VIII) (без предварительной изомеризации, как в VI) и V; скорость образования VIII соответствует скорости разложения VII, но после разложения на 48% процесс прекращается, вероятно, из-за наличия в VII 1,6-связей. При рассмотрении структурных единиц целлюлозы находит объяснение связь между окси- и гидроцеллюлозами в общности ОГ-процесса при наличии карбонильных групп у $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ или $C_{(6)}$. Для определения образующихся при разложении к-т предлагается их титрование после удаления всех катионов ионообменной смолой. Избыток к-т, получаемый при обычном определении по понижению щелочности р-ра, объясняется абсорбцией I на 1,4-связанных глюкозанах, причем комплексы имеют иной характер, чем у сахарозы с I. 0,8636 *г* II в 0,04255 н. I (свободном от O_2) при 25° за 6 дней разлагается на 90,2%, дает моноз 0,756 моля на 1 моль II, сахариновых к-т 1,03 *экв* на 1 моль, общая кислотность 1,305 *экв* на 1 моль, дисахариды не были обнаружены. III, полученная как лактулоза (РЖХим, 1955, 18816), — гигроскопичное аморфное в-во, $[\alpha]^{23}D$ —60,1° (*с* 2,40; вода), восстанавливающая способность 1,40 (у V = 1), дает как II соответственно: 80,8; 0,588; 0,746; 1,113. 0,2048 *г* VI в 25 *мл* 0,0397 н. I в тех же условиях разлагается на 61%, получено к-т 2,96 *экв* на 1 моль, разложено глюкозных единиц (ГЕ) в 1 *мл* $3{,}007 \cdot 10^{-5}$ моля (определено после гидролиза с 1 н. H_2SO_4 по Хагедорну — Иенсену при умножении на фактор 1,15). Из 50 *г* «нерастворимого» VII в 1 *л* суспензии 50 *г* I через 8 дней (25°) после разложения Са-солей $(COOH)_2$, выпаривания и обработки спиртом (50°, все выпаривания проводят в вакууме) получают обратно 29,1 *г* полисахарида (VIIa). Оставшийся спиртовый экстракт (3×100 *мл*) выпаривают (50°) до сиропа (13,8 *г*) α- и β-метасахаринов, дающего 13,1 *г* Са-солей; растворяют их в 31 *мл* горячей воды, выделяется 5,7 *г* β-метасахарината Са (IX) — кубы, $[\alpha]^{20}D$ —23,4° (*с* 2,05; вода), количественно переходит в β-метасахаринолактон, т. пл. 87—91° (из этилацетата), $[\alpha]^{21}$ +8,27° (*с* 1,21; вода). Постепенное прибавление спирта к маточному р-ру приводит к выделению ряда фракций, среди них (при 64% спирта) 0,60 *г* α-метасахарината Са (X), $[\alpha]^{21}D$ —5,0° (*с* 1,99; вода). 50 *г* VIIa растворяют в 1,5 *л* 1 н. $(COOH)_2$, нагревают (100°, 2 часа), прибавляют избыток I и снова нагревают 2,5 часа в токе N_2; при обработке, как выше, выделяют 10,9 *г* VII, 7,9 *г* IX и 11,6 *г* X (неочищ.). Р-р 0,5750 *г* нерастворимого VII в 100 *мл* 0,0398 н. I при 25° за 10 дней дает 0,434 *экв* к-т, считая на ГЕ, разложено ГЕ 48,5%. 50 *г* растворимого VII в 1 *л* суспензии 50 *г* I при 100° через 3 часа дает 26 *г* полисахарида (XI) и 12,3 *г* неочищ. смеси метасахаринов. Са-соли (11,2 *г*) разделяют на 2,4 *г* IX и 4,6 *г* X, бруциновая соль, т. пл. 145—148°, $[\alpha]^{22}D$—24,8° (*с* 1,13; вода). Из 20 *г* XI при обработке, как VIIa, получено 4,8 *г* полисахарида, 2,9 *г* IX (неочищ.) и 4,2 *г* X (неочищ.). Степень разложения в 0,0415 н. I (4 часа, 100°) VII 3,99 (нераств.) и 19,1% (раств.); предварительный диализ почти не меняет результатов. Длина цепи использованных образцов VII: 42 и 38 (нераств.) и 72 (раств). В. Зеленкова

15620. Деструкция амилопектина до нигерозы. Вулфром, Томпсон, (Degradation of amilopectin to nigerose. Wolfrom M. L., Thompson A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6403 (англ.)

Доказано существование в амилопектине (I) α-D (1 → 3)-связей путем выделения из продуктов гидролиза (I) нигерозы (3-0-α-D-глюкопиранозил-D-глюкозы). 0,4%-ный р-р I после гидролиза 0,1 н. HCl (к-той) при 97°, удаления к-ты и фракционирования на колонке с углем дал фракцию, из которой путем ацетилирования и кристаллизации из спирта был выделен октаацетат β-мальтозы. Материал, выделенный из маточного р-ра при разделении на колонке с силикагелем, дал октаацетаты β-изомальтозы и β-нигерозы, т. пл. 140—145° (при дальнейшей очистке 151—153°), $[\alpha]^{25}D + 80$ (*с* 3,0; $CHCl_3$), рентгенограмма которой идентична с рентгенограммой известного октаацетата β-нигерозы. Н. Маят

15621. Окислительное декарбоксилирование пектина, дикетогулоновой кислоты (дегидроаскорбиновой кислоты) и пировиноградной кислоты. Эйлер, Хассельквист, Эрикссон (Oxydative Decarboxylierung des Pektins, der Diketogulonsäure (Dehydro-ascorbinsäure) und der Brenztraubensäure. Euler H. von, Hasselquist H., Eriksson E.), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 375—382 (нем.; рез. англ.)

Быстрое падение вязкости р-ров пектина (П) в присутствии аскорбиновой к-ты (I) и H_2O_2 (II) приписывается воздействию предположительно образующихся перекиси дегидроаскорбиновой к-ты (III — к-та) или комплекса I со II. Этот процесс сопровождается израсходованием I и отщеплением от П галактозы. II в присутствии $FeCl_3$ вызывает окислительное декарбоксилирование П, причем вначале выпадает пектат железа, постепенно растворяющийся затем с выделением CO_2. Дикетогулоновая к-та (IV), образующаяся при раскрытии лактонного кольца в III, способна гидролитически декарбоксилироваться в кислой среде с образованием 3,4-диокси-5-метилтетрона, а в щел. среде с образованием щавелевой к-ты. Этот процесс ускоряется аминами, образующими шиффовы основания — производные IV. Усиление окислительного действия системы II — $FeCl_3$ на C_2H_5OH при введении добавок IV доказывается увеличением выхода CH_3COOH. Это подтверждает ранее высказанное предположение об образовании перекиси III. Аналогичное усиление окислительного действия системы II— $FeCl_3$ вызывает $CH_3COCOOH$. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1956, 16053. И. Лишанский

15622. Окислительно-восстановительные функции *ацu*-редуктонов. II. Эйлер, Хассельквист (Oxyde-reduktive Funktionen der aci-Reduktone. II. Euler Hans von, Hasselquist Hans), Arkiv kemi, 1956, 9, № 2, 147—155 (нем.)

Аскорбиновая к-та (I) окисляет пектин в водн. р-ре, в результате чего вязкость р-ра понижается. Одновре-

менное внесение H_2O_2 и I в р-р пектина вызывает быстрое исчезновение I и сильное снижение вязкости р-ра. Внесение одной H_2O_2 вызывает только незначительное уменьшение вязкости. Высказано предположение, что в присутствии пектина оба в-ва (I и H_2O_2) образуют весьма активную перекись аскорбиновой к-ты. Действие I и H_2O_2 на пектин чувствительно к цианиду калия, из чего можно заключить, что следы Cu^{2+} и Fe^{3+} участвуют в окислении пектина, как катализаторы. В отсутствие пектина H_2O_2 окисляет I только до дегидроаскорбиновой к-ты (II). При pH 4,0 такое же действие оказывает 2,4-дихлорфенол-индофенол, йод, хинон, KJO_4 и H_2O_2+следы йода. II почти не влияет на вязкость р-ра пектина. В присутствии пектина триозоредуктон окисляется H_2O_2 быстрее, чем без пектина. Вязкость водн. р-ра пектина особенно сильно снижается при действии 3,4-диокси-5-метилтетрона. Сообщение I см. РЖХимБх, 1956, 11166. З. Броновицкая

15623. Природа гемицеллюлоз джутового волокна. Часть II. Дас-Гупта, Саркар (The nature of the hemicelluloses of jute fiber. Part II. Das Gupta P. C., Sarkar P. B.), Text. Res. J., 1954, 24, № 8, 705—711 (англ.)

Гемицеллюлозу I из джутового волокна подвергали периодатному окислению при различных условиях. По кол-ву HCOOH, выделившейся во время окисления при оптимальных уловиях, и на основании отсутствия восстановительных свойств предполагается, что гемицеллюлоза I имеет разветвленное строение. Мол. вес., найденный осмометрич. методом, равен ~20 000. Метилальдодиуроновая к-та, полученная из гемицеллюлозы I, при окислении периодатом дает 2 моля HCOOH и 1 моль CH_2O; по-видимому, это 3-(3-метилглюкуронозил)-D-ксилоза. На основании полученных результатов предлагается строение гемицеллюлозы I, нуждающееся в дальнейших доказательствах. Г. Колесников

15624. О связывании растительных таннинов поливинилпирролидоном. Густавсон (Note on the fixation of vegetable tannins by polyvinylpyrrolidone. Gustavson K. H.), Svensk kem. tidskr., 1954, 66, № 12, 359—362 (англ.)

Для выяснения реакционной способности кетоимидных групп в коллагене изучено взаимодействие взятого в качестве модельного в-ва поливинилпирролидона (I) с растительными дубильными в-вами гидролизуемого типа — дубильной к-той (II) и конденсированного типа — таннином мимозы (III). Сливали 2%-ные р-ры I и дубителя и определяли кол-во и состав выпадающего осадка. I связывает до 90—100% от собственного веса III. Связывание не зависит от pH в пределах pH 2—7; при pH > 8 осадок не образуется из-за ионизации фенольной группы III. Основная р-ция при осаждении III р-ром I — образование водородной связи по месту фенольных групп III. При осаждении II р-ром I связывание достигает 80—90%. Р-ция идет лишь при pH <4; по-видимому, в этом случае в образовании водородных связей участвуют и карбоксильные группы II. Водород кетоимидных групп не принимает участия в связывании таннинов. Под действием 6—8 *M* мочевины соединения таннинов с I полностью распадаются. I может быть использован как реактив на таннины; наиболее выгодное отношение таннина к I ~3 : 1. I не осаждает сульфокислоты, лигносульфоновые к-ты, основные соли хрома и алюминия и соединения цирконила. И. Слоним

15625. Исследование гуминовых кислот. Драгунов С. С., Тр. Моск. торф. ин-та, 1955, вып. 3, 141—148

Гуминовую к-ту (II), выделенную из торфа, обрабатывают 0,2 н. Br_2 в CCl_4 при ~20°. Найдено, что с повышением конц-ии Br_2 возрастает его расход и одновременно уменьшается доля Br_2, идущего на образование HBr. С увеличением степени измельчения I также возрастает расход Br_2 и уменьшается выход HBr. При действии воды бромированная I отщепляет HBr. 1 моль I с мол. в. 1400 связывает от 2 до 8 *экв* Br. Эти данные показывают, что р-ция бромирования I является топохим., причем с повышением конц-ии Br_2 уменьшается доля р-ций окисления и замещения и возрастает доля р-ции присоединения. И. Лишанский

15626 Д. Пиридиновые аналоги халконов и их сополимеризация. Колман (Pyridine analcgs of chalcone and their copolymerization reactions. Coleman Lester Earl. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955). Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2010 (англ.)

15627 Д. Изучение состава гидролизатов крахмала и смесей продуктов реверсии глюкозы. Спригс (Studies on the composition of starch hydrolysates and glucose reversion mixtures. Spriggs Alfred Samuel. Doct. diss., Washington Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 709—710 (англ.)

Хроматографически исследован состав сиропа (гидрола) (Г), остающегося после выкристаллизации глюкозы (I) из гидролизатов крахмала. Методом изотопного разведения определено содержание I (65%) и гентиобиозы (II) (9%) в Г. Хроматографически выделены (на колонке уголь-целит) изомальтоза (III) (9,7%), 5-β-D-глюкопиранозил-D-глюкоза (IV) (0,9%), β-целлобиоза (V) (0,4%) и неидентифицированные олигосахариды (ОС) (3,9%). IV охарактеризована в виде кристаллич. *n*-толуолсульфонилгидразона. Получен также некристаллиз. октаацетат IV. Из смеси продуктов реверсии I под действием HCl (к-ты) хроматографически выделены (на угле-целите и магнезол-целите) I (71%), II (4%), III (5%), IV (0,1%), V (1,5%), гидрат β-мальтозы (1,5%), дигидрат α, α-трегалозы (1%) и ОС (7%). Таким образом присутствие в Г дисахаридов и ОС может объясняться реверсией I. И. Лишанский

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 14959. Кинетика и механизм полимеризации 14968, 15222, 15242. Синтезы высокомол. в-в 16069, 17319, 17363, 17365, 17367, 17449, 17488, 17539. Природн. высокомол. в-ва 17380, 17417, 17448; 4911Бх

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

15628. Комплексоны и их применение в аналитической химии, биологии и промышленности (библиография). Верма, Тхераттил (Complexones: a bibliography of analytical, biological and industrial applications. Verma M. R., Therattil K. J.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, A15, № 9, Suppl., 1—41 (англ.)

Библиография (572 назв.) по разделам: 1. Приготовление, очистка и определение комплексонов. 2. Комплексоны как аналитические реагенты — теория.

3. Индикаторы. 4. Определение ионов металлов и неметаллов 5. Общие методы определения. 6. Применение комплексонов для определения жесткости воды. 7. Использование комплексонов в анализе сельскохозяйственных, биологич., фармацевтич., растительных и промышленных продуктов и минералов. 8. Применение комплексонов в биологич. исследованиях. 10. Обзорные статьи и книги. Ф. Судаков

15629. **Отчет о заседании секции аналитической химии и микрохимии, состоявшемся 22 декабря 1955 г. в Амстердаме. Хуке** (Verslag van de vergadering van de sectie voor analytische en microchemie, gehouden op 22 december 1955 te Amsterdam. Hoeke F.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 11, 165—166 (голл.)

Приведены краткие сообщения о докладах на следующие темы: 1) ВЧ-титрование, 2) спектроскопия в ИК-области методом с KBr, 3) комплексометрич. титрование по Шварценбаху, 4) источники погрешностей при прецизионной колориметрии. Т. Леви

15630. **Новые методы анализа. Бранч** (Potential new methods of analysis. Branch R. F.) Research, 1956, 9, № 7, 268—274; Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 11, 105—106; № 12, 80, 82, 84 (англ.)

Обзор. Библ. 62 назв. А. Зозуля

15631. **Статистические методы в химическом анализе. IV. Дисперсионный анализ. Рокош** (Metody statystyczne w analizie chemicznej. IV. Analiza wariancyjna. Rokosz Andrzej), Wiad. chem., 1956, **10**, № 1, 27—38 (польск.)

Обсуждается применение дисперсионного анализа для решения некоторых вопросов аналитич химии, напр. для сравнения результатов, полученных различными методами. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68577. A. Hulanicki

15632. **Анализ смеси катионов II и III аналитических групп в присутствии фосфат-иона (железо-хроматный метод анализа). Голынко Н. З.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, № 35, 29—33

В исследуемой смеси дробными р-циями открывают Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+} или $Cr_2O_7^{2-}$; в присутствии Fe^{2+} последнее окисляют р-ром H_2O_2 (в отсутствие Cr^{3+} окисление рекомендуется вести в кислой среде, в присутствии Cr^{3+} — в щел. среде). После окисления в щел. среде к охлажд. р-ру добавляют по каплям HCl до растворения образовавшегося осадка, или, в отсутствие осадка — до кислой р-ции (по лакмусу). Для отделения PO_4^{3+} к р-ру добавляют избыток р-ра $FeCl_3$ и 10—15 капель 2 н. $K_2Cr_2O_7$ до появления оранжевой окраски, по каплям вводят NH_4OH до перехода $Cr_2O_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} (избытка NH_4OH необходимо избегать); осадок отделяют центрифугированием при 50—60°, промывают и промывные воды прибавляют к центрифугату. Приведена схема анализа. Т. Леви

15633. **Взаимодействие фосфат-ионов с катионами II и III аналитических групп в аммиачной среде. Лакомкин И. Г.,** Тр. Ленингр. Технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, № 35, 34—71

Установлено, что растворимость катионов II группы увеличивается от Ca к Ba. Осаждение фосфата Ca заканчивается при pH 9,2, Sr — при pH 10, Ba — при pH > 10. Mg^{2+} взаимодействует и с PO_4^{3-} и с NH_4OH; наличие в р-ре PO_4^{3-} связано не только с растворимостью фосфата Mg, но и недостатком в р-ре ионов Mg^{2+}, выпадающих в форме $Mg(OH)_2$. Фосфаты катионов II группы гидролизуются; степень гидролиза возрастает с увеличением растворимости соли (фосфаты Ca почти не гидролизуются, фосфаты Ba — дают щел. р-цию). Фосфаты катионов II группы с NH_4OH не реагируют. При взаимодействии Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+} с PO_4^{3-} образуется эквивалентная смесь фосфатов, которые гидролизуются (pH 3—4); прибавление NH_4OH вызывает переход фосфатов III группы в соответствующие гидроокиси; ионы PO_4^{3-} пептизируют гидроокиси и вызывают переход их в коллоидные р-ры. Введение катионов II группы связывает PO_4^{3-} и прекращает его пептизирующее действие на гидроокиси. Присутствие PO_4^{3-} мешает разделению катионов II и III группы, так как PO_4^{3-} будет связываться в аммиачной среде катионами II группы; последние будут соосаждаться с катионами III группы. Наименьшие потери в кислой среде составляют (в %) для Mg^{2+} 0,6, Ca^{2+} 2, Sr^{2+} 2,2 и Ba^{2+} 7,6 и наблюдаются в системах с Fe^{3+}. Опытным путем подтверждено существование $Al(OHPO_4)^-$. Для анализа катионов II и III групп в присутствии PO_4^{3-} к кислому исследуемому р-ру (после окисления Fe^{2+}) прибавляют NH_4OH (по фенолфталеину, до слабо-розовой окраски). Р-р (содержащий $(NH_4)_2HPO_4$) с осадком (фосфаты катионов II и III групп) нагревают на бане, добавляют в присутствии 2—3 капель р-ра метилового оранжевого 0,5 н. р-р $FeCl_3$ до розовой окраски, нагревают, центрифугируют и прозрачный розовый р-р употребляют для последующего качеств. анализа. Т. Леви

15634. **Некоторые дробные реакции на основе правила рядов. Эфрос С. М., Бойчинова Е. С.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 77—85

Изучено взаимодействие ферроцианида никеля (I) с р-рами солей Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Cd, Fe (3+), Zn, Cu, Ag, Hg, Bi, Sb. Установлено, что Fe, Mn, Zn, Cd, Cu, Ag вытесняют Ni из I. Разработан метод открытия Zn и Cd в р-рах солей катионов соответственно I—III и IV аналитич. групп. В обоих случаях использована р-ция вытеснения этими ионами Ni из I. К 1—1,5 *мл* исследуемого р-ра добавляют NaOH до щел. р-ции + 5 капель 3%-ного р-ра H_2O_2, нагревают на водяной бане 5 мин. и центрифугируют. Осадок промывают 5—6 каплями горячего 0,1 н. р-ра щелочи, промывную жидкость присоединяют к центрифугату, содержащему цинкат, алюминат и хромат. Подкисляют 6 н. CH_3COOH и Zn и Cd открывают по р-ции с диметилглиоксимом, смешивая подкисленный центрифугат с эмульсией I либо пропуская его через трубку с наполнителем, смешанным с I. Открытию Cd мешают Cu и Ag, которые связывают в комплексы 5%-ным р-ром $CS(NH_2)_2$. А. Шахов

15635. **Факторы, изменяющие растворимость осадков. Хефель** (Fatôres que fazem modificar a solibilidade dos precipitados. Hoefel Arino Romeo), Engenharia e quim., 1955, **7**, № 6, 25—29 (порт.)

На основании известных хим. законов составлено ур-ние $[M^{2+}] = \{-B + [M_0^{2+}] + \sqrt{(-B + [M_0^{2+}])^2 + 4S_{MX}(1 + [H^+]/K_2)}\}/2$ для вычисления конц-ии катиона M^{2+} при различном pH в р-ре, после добавления к соли 2-валентного металла реактива, который образует с ним труднорастворимый осадок MX с произведением растворимости S ($[M_0^{2+}]$ — первоначальная кон-ция катиона M^{2+}, B — общая конц-ия добавленного реактива, K_2 — константа ионизации к-ты H_2X). Приведены примеры расчетов для осадков $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и CuS при определенных значениях pH. Н. Туркевич

15636. **«Коэффициент разделения». Салютский, Гордон** [Дискуссия по статьям Унвер; см. РЖХим, 1955, 1945, 18520, 31801]. **Ответ автора. Унвер**

(The «separation factoh» S a l u t s k y M u r r e l l L., G o r d o n L o u i s. Author's reply. W e a v e r B o y d), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 138; 139 (англ.)

По мнению авторов, общее применение коэфф. разделения (КР) для оценки эффективности процессов фракционирования в соответствии с предложениями Уивера может привести к ошибочным выводам. Авторы показывают, что часть данных Уивера по фракционированию смесей Nd — Sm не может быть описана ни одним из двух законов распределения.

Н. Полянский

15637. **Ряд растворимости ферроцианидов. Т а н а н а е в И. В., Г л у ш к о в а М. А., С е й ф е р Г. Б.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 1, 66—68

Растворимость нормальных ферроцианидов тяжелых металлов, полученных осаждением при помощи $Li_4Fe(CN)_6$ или $Na_4Fe(CN)_6$, изменяется в следующей последовательности: $In^{3+} < Fe^{3+} = Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Pb^{2+} < Mn^{2+} < Ga^{3+} < UO_2^{2+}$. Приведены численные значения растворимости в воде при 25° и произведения растворимости нормальных ферроцианидов перечисленных металлов.

А. Бусев

15638. **Соосаждение с некоторыми комплексными соединениями, полученными действием органических осадителей. К о р е н м а н, И. М., Т у м а н о в А. А., Г л а з у н о в а З. И., К р а й н о в а З. В. Б а р ы ш н и к о в а М. Н.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 863—873

Исследовано соосаждение малых кол-в Zn, Cd, 2-валентной Hg с осадками антранилата 2-валентной Cu (**I**), оксихинолината 2-валентной Cu (**II**) и тетраброммеркуроата антипирина (**III**). Изучено влияние конц-ии микрокомпонентов, pH, т-ры, скорости и порядка сливания реагирующих р-ров, защитных коллоидов и других реактивов. Содержание микрокомпонентов устанавливали методом радиоактивных индикаторов. Процент Zn, Cd и Hg, соосажденных с **I**, повышается при увеличении pH. Введение Cl^- уменьшает соосаждение Cd с **II**. Приведены данные о сложной зависимости кол-ва соосажденных примесей от соотношения конц-ий макро-и микрокомпонентов. При повышении т-ры абс. кол-во Cd, соосажденного с **III**, уменьшается, что обусловлено повышением растворимости **III**, так как кол-во соосажденного Cd на единицу веса осадка при этом не изменяется. Соосаждение Zn с II уменьшается при повышении т-ры. Сделан вывод, что кол-во соосажденного компонента на единицу веса осадка при адсорбционном соосаждении уменьшается с повышением т-ры, а при изоморфном соосаждении практически не меняется. При изоморфном соосаждении (Zn с **I**, Cd с **III**) не наблюдается также влияние защитных коллоидов и многовалентных катионов (La^{+3}). Соосаждение Zn с **II** уменьшается в присутствии защитных коллоидов, а также La^{3+}; порядок сливания р-ров реактивов влияет мало, тогда как скорость сливания оказывает заметное влияние. Указаны практич. применения результатов для выделения следов Cd из р-ров солей Zn и Cu и др.

А. Бабко

15639. **Ауринтрикарбоксилаты алюминия, железа и хрома. Состав, структура и аналитическое применение. Гетерометрическое исследование. Б о б т е л ь с к и й, Б е н - Б а с с а т** (The aurintricarboxylates of aluminium, iron and chromium. Composition, structure and analytical use. A heterometric study. B o b t e l s k y M., B e n - B a s s a t A.), Analyst. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 344—355 (англ.; рез. нем., франц.)

При взаимодействии ауринтрикарбоксилата аммония (алюминон) (I) с Al^{3+}, Fe^{3+} и Cr^{3+} образуются осадки определенного состава, соответствующего стехиометрическому. Оптимальное pH осаждения во всех трех случаях соответствует ~ 4. Осаждение ауринтрикарбоксилата Fe начинается при pH 7—8, Al образует с I осадки при pH 4—6. В щел. р-рах, по-видимому, образуются оксикомплексы. Гетерометрич. титрованием установлено, что состав конечных нерастворимых продуктов взаимодействия I с Fe соответствует $Fe_1^{3+}I_1$, с Al—$Al(I)_2$ с Cr—$Cr(I)_2$ и Cr_1I_1. При титровании I смесей, содержащих следы Fe^{3+} и большие кол-ва Cr^{3+} и Al^{3+}, в первую очередь титруется Fe^{3+}. Ни в одном из случаев не было обнаружено образования соединений, содержащих более 1 моля катиона на 1 моль I.

Т. Леви

15640. **Люминесцирующие индикаторы. В а н Ю и** (容量分析用的化學發光指示劑王詠),化學通報, Хаусюэ тунбао, 1956, № 8, 52—55 (кит.)

Краткий обзор. Библ. 7 назв.

15641. **Простой инструмент для титриметрии без применения визуальных индикаторов. XII. Аргентометрия. Г о т л и б** (Simple instrument for titrimetry without visual indicators. Gasometric titrations. XII. Argentometry. G o t t l i e b O t t o R i c h a r d), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 6, 497—503 (англ.; рез. нем., франц.)

Газометрич. метод пригоден не только для кислотно-основных и оксидиметрич. титрований, но и для определений с использованием р-ций осаждения или комплексообразования. В основе газометрич. метода определения Ag^+ титрованием сульфатом гидразина (I), в щел. среде лежит следующая р-ция: $4\ Ag^+ + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 4Ag^0 + N_2 + 4H_2O$ (A). Р-ция (A) может быть также использована для прямого определения серебра в нерастворимых остатках его галогенидов и для косвенного определения ионов CN^- и J^-. Анализу мешают благородные металлы, ионы Cu^{2+} и Hg^{2+}, а также анионы, окисляющие I в щел. среде. NH_4OH вводят при титровании в кол-ве, необходимом для растворения Ag_2O. При титровании щел. р-ра йодидов р-ром $AgNO_3$ в качестве газометрич. индикатора используют I, который вступает в р-цию с избытком Ag^+ по окончании осаждения AgJ. Оптимальная конц-ия щелочи в этих титрованиях зависит от содержания галогенида в анализируемом р-ре и увеличивается с величиной последнего. В р-рах с небольшим содержанием NaOH возможно определение йодида в присутствии хлорида. В газометрич. методе определения цианидов в качестве индикатора также используется I. При этом I не реагирует с анионом Ag $(CN^-_2$ в аммиачном р-ре, но восстанавливает Ag^+ в комплексе $Ag[Ag(CN)_2]$ согласно ур-нию (A). В работе приводится, кроме того, описание улучшенной конструкции прибора для газометрич. титрования. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 65480.

Н. Полянский

15642. **Определение металлов при помощи стандартного раствора ферроцианида калия. VII. Определение солей одновалентной ртути. VIII. Определение кадмия. IX. Определение висмута. Ф у д з и т а** (黄血塩溶液を標準溶液とする金属の定量法. 第 7 報. 第一水銀塩の定量. 第 8 報. カドミウム塩の定量. 第 9 報. ビスマスの定量. 藤田悦男), 日本化學雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 1, 12—15; 15—18; № 4, 615—619 (япон.)

Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 55290

15643. **Аналитическое исследование полифосфатов. III. Кривые амперометрического титрования свинца трифосфатом натрия. IV. Кривые амперометрического титрования кадмия трифосфатом натрия. V. Влияние pH на маскирующее действие трифосфата натрия на ионы меди; йодометрическое изучение. VI. Маскирующее действие трифосфата натрия на ионы двухвалентной меди и трехвалентного железа;**

йодометрическое изучение. Кобаяси (ポリリン酸に關する分析化學的研究.第3報. トリリン酸ナトリウムよにる 鉛イオンの 電流滴定曲線. 第 4 報.トリリン酸ナトリウムによるカドミウムイオンの電流滴定曲線 . 第5報. トリリン酸ナトリウムの 水和銅イオン に對する封鎖作用におよぼす pH の影響.その1.第6報. 銅, 鉄兩イオンが共存する場合のトリリン酸ナトリウムの封鎖作用. 小林正光), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 799—801; № 9, 1023—1025; 1956, № 2, 279—281; 281—284 (япон.)

Сообщение II см. РЖХим, 1956, 78484.

15644. **Аналитический метод с использованием фосфата трехвалентного марганца. II. Приготовление, устойчивость и окислительные способности реактива. Танино, III. Быстрый метод определения окиси двухвалентного железа в кислых шлаках. Китахара, Танино. IV. Новый быстрый метод определения двуокиси марганца в марганцовых рудах. Танино** (リン酸マンガン (III) による 分析法の研究. 第二報. 試薬の調製法，安定度及び酸化力について. 谷野孝一. 第三報. 酸性鋼滓中酸化第一鉄の迅速分析. 北原三郎, 谷野孝一. 第四報. マンガン鑛石中の二酸化マンガン迅速分析. 谷野孝一), 科學研究 所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, **32**, № 1-2, 20—23, 24—26; № 4, 129—134 (япон.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 4764

15645. **Потенциометрическое изучение реакций окисления—восстановления. XVIII. Окисление щелочным р-ром перманганата калия. XIX. Окисление хлорамином В. Сингх, Сингх. XX. Восстановление двойным сульфатом этилендиамина и двухвалентного железа. Косвенные определения. Сингх, Сингх, Сингх. XXI. Восстановление двойным сульфатом этилендиамина и двухвалентного железа и титрование сульфатом четырехвалентного церия. Сингх, Сингх, Сингх** (Potentiometric studies in oxidation-reduction reactions. XVIII. Oxidation with alkaline potassium permanganate. XIX. Oxidation with chloramine-B. Singh Balwant, Singh Gurdas. XX. Reduction with ferrous ethylenediamine sulphate indirect determinations. Singh Balwant, Singh Surjit, Singh Harbans. XXI. Reduction with ferrous ethylenediamine sulphate ceric sulphate method. Singh Balwant, Singh Sarwan, Singh Harbans), Research. Bull. East. Panjab Univ., 1953, № 33, 93—105; Analyt. chim. acta, 1954, **11**, № 6, 569—573; 1955, **13**, № 3, 288—292; 1956, **14**, № 6, 568—572 (англ.; рез. нем., франц.)

XVIII. Установлена возможность потенциометрич. титрования CH_3CHO, HCHO, C_6H_5CHO, миндальной, коричной, винной и яблочной к-т, а также изоамилового, бензилового, этилового, *н*-пропилового и *н*-бутилового спиртов с применением в качестве окислителя $KMnO_4$. Определенное кол-во исследуемого в-ва, содержащего 10—30 *мл* 30%-ного р-ра NaOH, добавляют к избытку титрованного р-ра $KMnO_4$ и оставляют на 10 мин. при 45°. Затем добавляют 10—30 *мл* 30%-ного р-ра $BaCl_2$ и избыток $KMnO_4$, потенциометрически оттитровывают 0,1 *M* р-ром HCOONa при 45°, пользуясь окислительно-восстановительным электродом, состоящим из блестящей Pt-фольги и соединенным с насыщ. Hg_2Cl_2-электродом с помощью солевого мостика.

И. Мезенцев

XIX. Получены потенциометрич. кривые при титровании водн. р-ром хлорамина В (I) водн. р-ров $K_4[Fe(CN)_6]$, гидрохинона, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, рвотного камня, $FeSO_4$, хингидрона, As_2O_3 и KJ с применением Pt-фольги в качестве окислительно-восстановительного электрода. Сделано заключение, что потенциометрич. титрование при помощи I применимо для определения вышеперечисленных в-в в р-рах.

Н. Хомутов

XX. К р-ру калиевых солей MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_3^-, BrO_3^-, H_2O_2 или сульфата $Ce^{(4+)}$ добавляют избыток стандартного р-ра двойного сульфата этилендиамина и 2-валентного железа ($FeSO_4 \cdot (CH_2NH_3)_2SO_4 \cdot 4H_2O$), доводят кислотность р-ра до 1—2 н. по H_2SO_4 и потенциометрически титруют р-ром $KMnO_4$ (20°). В случае $S_2O_8^{2-}$, ClO_3^-, BrO_3^- добавляют фосфорнокислую смесь (75 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,84 + 75 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,75, разбавляют до 500 *мл*). При определении ClO_3^- и BrO_3^- приливают 5—10 *мл* реактива Циммермана. В случае ClO_3^- р-р нагревают 10 мин. до 80° в атмосфере CO_2, охлаждают и титруют. Погрешность не более ~0,5%.

А. Зозуля

XXI. Метод определения $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, H_2O_2, $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$ и $KBrO_3$ основан на восстановлении этих окислителей двойным сульфатом 2-валентного железа и этилендиамина (II) в кислой среде и потенциометрич. титровании непрореагировавшего восстановителя р-ром $Ce(SO_4)_2$. В качестве окислительно-восстановительного электрода применяют Pt-фольгу. Во всех случаях, кроме определения $KClO_3$ и $KBrO_3$, восстановитель добавляют в анализируемый р-р, подкисленный H_2SO_4 до конц-ии 1—2 *г-экв/л*. Восстановление $KClO_3$ и $KBrO_3$ выполняют при конц-ии H_2SO_4 между 4 и 6 *г-экв/л*. При этом смесь, содержащую $KClO_3$, нагревают до 80° в течение ~10 мин. в атмосфере CO_2, охлаждают, а затем оттитровывают потенциометрически избыток II р-ром $Ce(SO_4)_2$, непрерывно перемешивая анализируемый р-р. Ошибка определения, как правило $<$0,2%. Сообщение XVII см. РЖХим, 1955, 49100.

Н. Полянский

15646. **О йодометрической нейтрализации кислот. Беллуччи, Де-Гори** (Sulla neutralizzazione iodometrica degli acidi. Bellucci Italo, De Gori Roberts), Ann. chimica, 1956, **46**, № 7-8, 599—603 (итал.)

Определение к-т йодометрич. методом по ур-нию $JO_3^- + 5J^- + 6H^+ = 6J + 3H_2O$ возможно только для сильных к-т, калийные соли которых в водн. р-рах не подвергаются заметному гидролизу.

Н. Туркевич

15647. **Применение индикаторов метанилового желтого, астра синего, ксиленового синего и сето-глауцина при титровании сульфатом четырехвалентного церия. Богнар, Надлер** (Anwendung vom Methanylgelb-, Asrablau-, Xylenblau- und Setoglaucin-Indikatoren in der Cerimetrie. Bognar J., Nadler Zs.), Acta chim. Acad. sci., hung., 1956, **10**, № 1-3, 51—60 (нем.; рез. русс., англ.)

См. РЖХим, 1956, 47233.

15648. **Новые титриметрические методы определения бария и сульфат-иона. I. Определение бария йодометрическим методом. II. Косвенное титриметрическое определение сульфат-иона. Бош-Ариньо, Перис-Гомес** (Neuvas volumetrias del ion bario y del ion sulfato. I. Determinación del bario por yodometria. II. Volumetria indirecta del ion sulfato. Bosch Ariño F. de A., Peris Gómez M.), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1956, **B52**, № 3, 187—198; 199—206 (исп.; рез. англ.)

I. Описаны оптимальные условия быстрого количеств. осаждения Ba^{2+} в форме $Ba_2S_2O_3 \cdot H_2O$; в качестве осадителя употребляют 0,1 н. р-р $Na_2S_2O_3$; осаждение ведут в водно-спиртовой среде (50% C_2H_5OH). На 1 *мл* 0,1 *M* Ba^{2+} употребляют 3,5 *мл* 0,1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$; т-ра осаждения 20—30°; pH р-ра 4,5—7; к смеси анализируемого р-ра с реактивом добавляют C_2H_5OH (96°). После добавления осадителя и спирта смесь

рекомендуется периодически перемешивать. Для определения избыточного $Na_2S_2O_3$ применяют йодометрич. метод. Осадок $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ предварительно отфильтровывают. Установлено, что совместно с Ba^{2+} осаждается Sr^{2+}, если конц-ия последнего в р-ре $> 0{,}003$ *M*; Ca^{2+} и Mg^{2+} не осаждается при любых конц-иях.

II. Новый титриметрич. метод определения SO_4^{2-} основан на осаждении его избытком 0,1 *M* $BaCl_2$ и последующем йодометрич. определении избытка Ba^{2+}. Установлено, что $HClO_4$, применяемая совместно с HNO_3 для разложения органич. серусодержащих в-в, мешает при конц-ии $\geqslant 0{,}4$ *мг* на 5 *мл* р-ра, NO_3^- не мешает. Описанный метод определения SO_4^{2-} применен для анализа питьевой воды, цементов и водорастворимых органич. сульфатов. Т. Леви

15649. **Новые методы ультрамикроанализа, применяемые для химического исследования в музеях.** Комарек (New methods of ultramicroanalysis for chemical investigations in museums. Komarek K. Sbor. Národn. musea Praze, 1955, **B11**, № 4, 33 s.) (англ.; рез. чеш., русс.)

Новый метод титрования, основанный на применении пипетки с тонким оттянутым концом (РЖХим, 1956, 67559), модифицирован путем изменения формы сосуда для титрования и использования в качестве титрантов смесей активного компонента с инертным компонентом, не реагирующим с титруемым в-вом, до достижения конечной точки. При определении Ag^+ пользуются р-ром SCN^-, содержащим большое кол-во $Ca(NO_3)_2$. После оттитровывания р-ра Ag^+ до неисчезающей бледно-розовой окраски, р-р вносят в центрифужную пробирку, осаждают Ca^{2+} в виде CaC_2O_4 и, после промывки, определяют Ca титрованием р-ром $KMnO_4$. По соотношению между кол-вами Ag и Ca определяют $\leqslant 10$ γAg. Пипетку с оттянутым концом (длина оттянутого конца ~ 5 *см*) фиксируют в определенном положении, а изогнутую трубку с титруемым р-ром перемещают вверх и вниз таким образом, чтобы оттянутый конец пипетки погружался в титруемый р-р (процесс титрования) или поднимался над ним (прекращение титрования). Объем титруемого р-ра составляет 0,01—0,02 *мл*. Описаны способы изготовления и промывки пипеток, а также определения к-т, оснований (в качестве титранта употребляют смеси щелочей или к-т с KJO_3; кол-во JO_3^- определяют после нейтр-ции к-ты или основания йодометрич. методом) и ионов Cl^-, Pb^{2+} и Cu^{2+} (Cl^- определяют меркуриметрич. методом, в качестве инертного компонента применяют $Fe(NO_3)_3$, Pb^{2+} осаждают Ag_2CrO_4 и устанавливают кол-во Ag^+, Cu осаждают $LiJO_3$ и определяют титрованием р-ром $Na_2S_2O_3$ с добавкой $Ca(NO_3)_2$) Т. Леви

15650. **Значение и применение аскорбиновой кислоты в аналитической химии.** Романовский (Znaczenie i zastosowanie kwasu askorbinowego w chemii analitycznej. Romanowski Henryk), Wiad. chem., 1956, **10**, № 1, 1—7 (польск.)

Обсуждается применение в качестве восстановителя. Библ. 49 назв. A. Hulanicki

15651. **Аналитическое применение комплексонов. IV. Весовые определения и аналитические разделения.** Бермехо-Мартинес, Прието-Боса (Aplicaciones analiticas de las complexonas. IV. (Determinationes gravimétricas y separaciones analiticas). Bermejo Martìnez F., Prieto Bouza A.), Inform. quim. analit., 1956, **10**, № 2, 50—59 (исп.)

Обзор комплексометрич. методов определения As, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cu, P, Sn, Fe, Hg, Mo, Ni, Pt, K, SO_4^{2-}, Tl, Ti, U, W и гуанидина. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 16323. Т. Леви

15652. **Технический анализ.** Сайкс (Analysis for industry. Sykes A.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 375, 164—166; № 376, 223—225 (англ.)

Обзор применения тетрафенилборнатрия в хим. анализе. Библ. 29 назв. Ю. Соболев

15653. **Изучение производных тетралина. III. Два аналога купферона.** Момосэ, Уэда, Ивасаки (テトラリン誘導體の研究.第3報.テトラリンのクペロン同族體,百瀬勉,上田陽,岩崎正武),分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 5, 271—274 (япон.; рез. англ.)

ar-α-Нитротетрагидронафталин и ar-β-нитротетрагидронафталин в нейтр. среде восстанавливаются и соответствующие продукты восстановления реагируют с аммиаком и амилнитритом, образуя соответственно ar-α-нитрозооксиаминотетрагидронафталин аммония (т. пл. 130°) или α-реактив (I) и ar-β-нитрозооксиаминотетрагидронафталин аммония (т. пл. 110°) или β-реактив (II). Оба реактива образуют осадки с ионами многих металлов. Особенно чувствительны р-ции Fe^{3+} и Cu^{2+}: 0,3γ Fe^{3+} + I и 0,1γ Fe^{3+} + II в 10%-ном р-ре HCl и 5γ Cu^{2+} + I и II в 30%-ном р-ре CH_3COOH уже дают осадки. Комплексы Fe^{3+} с I и II в $CHCl_3$ образуют красные р-ры с максимумами светопоглощения соответственно при 385 и 398 *мμ*. С помощью I и II можно колориметрически определять Fe^{3+} в присутствии Cu^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} и Mn^{2+} (10—100 γ/*мл* Fe^{3+} с I и 5—50 γ/*мл* Fe^{3+} с II). Комплексы Cu^{2+} с I и II в хлороформе также образуют зеленовато-синие р-ры, но вследствие незначительного светопоглощения применить их для определения Cu не удается. Л. Горин

15654. **Изучение некоторых замещенных амидов тиогликолевой кислоты.** Уэст, Дафф (A study of some substituted amides of thioglycolic acid. West Philip, W., Duff McGee A.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 3, 271—277 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучена р-ция комплексообразования между N-(3-нитрофенил)-α-меркаптоэтанамидом (I) и N-4-(нитрофенил)-α-меркаптоэтанамидом, с одной стороны, и Cu (2+), Au (3+), Ag, Cd, Hg (1+), Hg (2+), Tl (1+), Sn (2+), Sn (4+), Pb, Bi (3+), As(3+), Sb (3+), Ni, Co (2+), Pd (2+), Pt (4+), Mn (2+), Fe(2+), Fe (3+) и Ru (3+), с другой стороны, в щел., нейтр. и кислой средах. К 1 капле испытуемого р-ра, содержащего 5 *мг* определяемого иона в 1 *мл* р-ра, прибавляли 5 капель H_2O, устанавливали pH соответственно на уровне 2; 7 и 10, прибавляли 10 капель 0,05%-ного спирт. р-ра реактива и наблюдали выпадение осадка. В случае выпадения осадка его экстрагировали *н*-бутилацетатом и в экстракте в некоторых случаях определяли исследуемые ионы (Cd, Co). Установлено, что координирование металлов с группой $-NHCOCH_2SH$ возможно через группы $-NH-$, $CO-$ или $OH-$. Сделана попытка выяснить механизм подобных р-ций и дать наиболее перспективное направление поискам новых реактивов. В результате тщательного изучения комплексов I с Cd и Co найдено, что группа $-NHCOCH_2SH$ является аналитически важной группой; введение нитрогруппы в ароматич. ядро делает реактив еще более избирательным, хотя и менее чувствительным. Нитропроизводные металлы растворимы в C_2H_5OH, эфире, но нерастворимы в H_2O; определение металлов можно производить непосредственно в органич. экстракте, не реэкстрагируя их в H_2O. Л. Горин

15655. **Применение некоторых тиогликоланилидов в неорганическом анализе. Часть II.** Суэйн, Мисра, Гуха-Сиркар (The use of some thioglycollanilides in inorganic analysis. Part. II. Swain R. C., Misra R. N., Guha Sircar S. S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 5, 329—334 (англ.)

Изучена применимость 9 тиогликоланилидов (ТГА) (полученных прямой конденсацией тиогликолевой к-ты

с *м*- и *п*-толуидинами, *м*- и *п*-хлоранилинами, *п*-аминобензойной к-той, *о*- и *м*-анизидинами, *п*-нитроанилином и α-нафтиламином) в неорганич. анализе и показано, что при взаимодействии ТГА с Ag, Pb, Hg (1 +), Hg (2 +), Cu, Bi, Sn, Zn, Co, Ni и MoO_4^{2-} возникает окраска или образуются осадки. Ag образует *о*-меркаптоацетамидоанизолом (I), *п*-(II) и *м*-меркаптоацетамидохлорбензолами и *п*-меркаптоацетамидотолуолом (III) желтые комплексные соединения, не разлагающиеся при нагревании на водяной бане. Для получения осадков добавляли 1%-ный спирт. р-р реактива к горячему р-ру $AgNO_3$, смесь выдерживали 0,5—1 час на водяной бане, осадок отфильтровывали, отмывали горячим разб. спиртом и сушили при 100—110°. Состав осадков выражается ф-лами: $[(n)CH_3C_6H_4NHCOCH_2S]Ag \cdot 2H_2O$, $[(m)ClC_6H_4NHCOCH_2S]Ag$, $[(n)ClC_6H_4NHCOCH_2S]Ag$ и $[(o)OCH_3C_6H_4NHCOCH_2S]Ag$. При выполнении анализа 10 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ разбавляют до 100 *мл*, подкисляют 4 каплями иона HNO_3, к горячему р-ру добавляют р-р реактива (до полного осаждения) и далее ведут анализ, как указано выше. I образуют темно-розовые комплексные соединения с Co, осаждающиеся из аммиачной среды (употребляли I, II и III). При применении II и I возможно прямое взвешивание полученных осадков, при использовании III необходимо прокаливание до Co_3O_4. Осадок отфильтровывают через фильтр Ватман № 42, отмывают теплой водой от Cl^- (при осаждении добавляют NH_4Cl, сушат и прокаливают). Сообщение I, РЖХим, 1956, 22649. Т. Леви

15656. Применение анилидов тиомолочной кислоты в неорганическом анализе. Мисра, Сиркар (The use of some thiolactic aniliden in inorganic analysis. Misra R. N., Sircar S. S. Guha), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 523—526 (англ.)·

По аналогии с анилидами тиомолочной к-ты (РЖХим, 1956, 22649) приготовлено 6 новых анилидов тиомолочной к-ты (АТК): анилид (I), *о* (II)- и *п* (III)-толуидиды, *о* (IV)-, *м* (V)- и *п* (VI)-хлоранилиды тиомолочной к-ты. Эквимолекулярные кол-ва ароматич. амина и тиогликолевой к-ты смешивают в пробирке, нагревают на глицериновой бане при 110—120° в течение 2—2 ½ часа при пропускании слабого тока CO_2; образующуюся твердую массу растирают в порошок в ступке, промывают разб. HCl и H_2O, перекристаллизовывают из разб. C_2H_5OH и сушат в эксикаторе с H_2SO_4. АТК представляют собой белые кристаллы без запаха, трудно растворимые в воде, растворимые в холодном C_2H_5OH, ацетоне, эфире и бензоле. 10 капель 1%-ного спирт. р-та АТК наливают в пробирку с 2 *мл* ацетатного буферного р-ра с известным pH и 5 капель 1 *м* р-ра исследуемого элемента и нагревают на водяной бане. I образует при различных pH белый осадок с Hg^{2+}, Cd, As, Sn, Ag и Zn; зеленый с Hg_2^{2+}; фиолетовый с Cu; желтый с MoO_4^{2-}, Ag, Bi и Pb; зеленовато-коричневый с Co и коричневый с Ni. II образует белый осадок с Hg^{2+}, Cd, As, Sb, Sn и Zn; желтый с Ag, Pb, Bi и MoO_4^{2-}; зеленый с Hg_2^{2+} и Cu; зеленовато-фиолетовый с Cu и коричневый с Co и Ni. III образует белый осадок с Pb, Hg^{2+}, Cd и Sb; желтый с Bi, MoO_4^{2-} и Ag; зеленый с Hg_2^{2+} и Cu; зеленовато-фиолетовый с Cu; зеленовато-коричневый с Co; коричневый с Ni, синий (pH 3,42—4) и красновато-коричневый (pH 5—6) с Fe. IV образует белый осадок с Hg^{2+}, Cd, Sb и Zn; желтый с Ag, Pb, MoO_4^{2-} и Bi; зеленовато-фиолетовый с Cu и коричневый с Ni и Co. V образует белый осадок с Ag, Pb, Hg^{2+}, Cd, As, Sb и Zn; желтый с MoO_4^{2-} и Bi; зеленый с Hg^+; зеленовато-фиолетовый с Cu; зеленовато-коричневый с Co и коричневый с Ni. VI образует белый осадок с Ag, Hg^{2-}, Cd, As и Sb; желтый с MoO_4^{2-}, Pb и Bi; зеленый с Hg_2^{2+}; зеленовато-фиолетовый с Cu; коричневый с Co и темно-коричневый с Ni. Приводятся данные по чувствительности р-ций Co и Ni, а также по составу комплекса Ni. Р. Моторкина

15657. Меркаптоянтарная (тиояблочная) кислота как аналитический реактив на ионы кобальта и уранила. Розелли (El ácido mercaptosuccinico (tiomálico) como reactivo analítico para los iones cobalto y uranilo. Roselli Martin E.), An. Direcc. nac. quím., 1954, **7**, № 14, 35—40 (исп.)

Изучена р-ция между меркаптоянтарной к-той (I) (в форме ~1 *М* водн. р-ра) и ионами Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, MnO_4^-, Al^{3+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, Zn^{2+}, VO_3^-, UO_2^{2+}, Ti^{4+}, Ce^{4+}, Th^{+4}, Zr^{4+} (в форме ~0,01 н. р-ров) в различных средах: минер. к-ты (~0,3 н.), щел. (NH_4OH, NaOH), ацетатной, NaCN + NaOH, винной к-ты, винной к-ты + NH_4OH и этилендиаминтетрауксусной к-ты. Установлено, что I применима в качестве реактива на Co^{2+} и UO_2^{2+}. При взаимодействии между I и UO_2^{2+} в среде NH_4OH (к 1 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 3 *М* NH_4OH до нейтрализации + избыток 0,1 *мл*) или NaOH (к 1 *мл* р-ра прибавляют 10 *М* NaOH до нейтрализации + избыток 0,1 *мл*) образуется хлопьевидный легкофильтруемый осадок. При взаимодействии между I и Co^{2+} в среде CH_3COO^- (к 1 *мл* подкисленного р-ра добавляют 0,1 *мл* 3 *М* CH_3COONa) развивается окраска, интенсивность которой возрастает во времени. При выполнении измерений с помощью колориметра Клетта — Саммерсона (конц-ия Co^{2+} 30 γ/*мл*) отмечено быстрое начальное увеличение интенсивности окраски; окраска стабилизируется по прошествии ~24 час. Предположено, что в данном случае образуется внутрикомплексное соединение, содержащее Co (3 +). В указанных условиях открываемый минимум составляет 0,9 γ/*мл*, предельное разбавление 1 : 1,1·10⁶. При конц-ии $Co^{2+} > 15$ γ/*мл* р-ция протекает мгновенно; изученные ионы не мешают. Возможны помехи со стороны MoO_4^{2+} и Pb^{2+}. Закон Бера выполняется при измерении оптич. плотности при 520—580 *мμ*, для конц-ий Co^{2+} 1—10 γ/*мл*. Т. Леви

15658. Аналитическое применение меркаптоянтарной (тиояблочной) кислоты. Катоджо (Aplicaciones analíticas del ácido mercaptosuccínico (tiomálico). Catoggio Alberto), An. Direcc. nac. quím., 1954, **7**, № 14, 40—51 (исп.)

Изучена возможность применения меркаптоянтарной к-ты (I) в качестве аналитич. реактива и установлено, что она может быть использована как осадитель для катионов I группы (Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Tl^+ и Cu_2^{2+}) в аммиачной среде, в присутствии тартрата аммония. В щел. среде в присутствии NaOH и этилендиаминтетрауксусной к-ты I осаждает катионы I группы, а также Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}. В изученных условиях осаждения AsO_2^-, $HAsO_4^{2-}$, $SnCl_4^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$ и Sb^{3+} не происходит. I вызывает растворение основных солей Pb (2 +), Hg (2 +), Bi (3 +) и Sb (3 +) и коагуляцию основных солей Sn (2 +) и Sn (4 +); при взаимодействии с Hg_2Cl_2 наблюдается выделение металлич. Hg. В кислой среде I реагирует с MoO_4^{2-} с появлением окраски; в щел. среде указанная р-ция не происходит. Т. Леви

15659. Новые комплексоны. Сообщение II. Парафукситексаукусная кислота. Ластовский Р. П., Вайнштейн Ю. И., Дятлова Н. М.,

Темкина В. Я., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 405—409

Впервые синтезирована и охарактеризована парафуксингексауксусная к-та $C_{30}H_{29}N_3O_{12}$ (I). Исследованы ее комплексообразующие и индикаторные свойства. Синтез осуществлен конденсацией парафуксина с $CH_2ClCOONa$. 10 *г* парафуксина нагревали до 80° в 500 *мл* воды и прибавляли к р-ру 90 *г* $CH_2ClCOOH$, нейтрализованной 5 н. NaOH. Р-цию вели 3 часа при т-ре 100° и pH 8—10. По окончании р-ции смесь охлаждали и фильтровали. Фильтрат подкисляли HCl до кислой р-ции по метиловому оранжевому. Выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в 1 н. NaOH, высаживали к-той и перекристаллизовывали из водн. р-ра. I — фиолетовый кристаллич. порошок, растворим в щелочах, малорастворим в C_2H_5OH и горячей воде, нерастворим в холодной воде. Сняты кривые поглощения I при pH 1 (λ(макс.) 585 *мμ*) и при pH 9 (λ(макс.) 560 *мμ*). I имеет свойства кислотно-щел. индикатора (меняет цвет от розового к фиолетовому при pH 2,2—4,2 и от фиолетового к бесцветному при pH 11,8—13,4). Индикатором служит 0,1%-ный водн. р-р тринатриевой соли I, полученный растворением навески I в высчитанном кол-ве 0,1 н. NaOH. Р-р I в C_2H_5OH при pH 4,6—5,8 меняет фиолетовую окраску на розовую, при добавлении Fe^{3+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mo (6 +), Al^{3+}, Be^{2+}, V (5 +), Zn^{2+}, Ca^{2+} Pb^{2+} образует ярко-красный комплекс; Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} и Cr^{3+} окраску р-ра не меняют. I дает прочные комплексы при pH 2,5 и 4,4 с Cu, Bi, Sn, Fe; при pH 4,4 и 9,35— с Tl. Комплексы I с различными металлами изучены полярографически. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 31813. Р. Ларина

15660. Комплексометрическое титрование. Дегенер (Die komplexometrische Titration. Degener E.), Chem. Labor und Betrieb, 1956, 4, № 7, 153—157 (нем.)

Изложение основ метода. А. Бусев

15661. Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XII. 1,2-Диаминоциклогексан-N, N, N′, N′-тетрауксусная кислота в качестве титриметрического реактива: определение железа, алюминия и титана. Шир, Пршибил. XIII. Определение скандия. Вюнш. XIV. Роданистый дипиридинцинк как комплексометрический стандарт. Будешинский. XV. Пирокатехиновый фиолетовый как новый специфический индикатор; определение висмута (тория) в присутствии железа и ртути. Цифка, Малат, Сук. XVI. Определение висмута, никеля и кобальта в присутствии пирогаллолового красного как индикатора. Сук, Малат, Еничкова XVII. К определению меди, железа, алюминия и титана. Шир, Пршибил (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XII. Kyselina 1,2-diaminocyklohexan-N, N, N′, N′-tetraoctová jako odměrné činidlo; stanovení železa, hliníku a titanu. Šír Zdeněk, Přibil Rudolf. XIII. Stanovení scandia. Wünsch Luděk. XIV. Rhodanid dipyridozineč natý jako standard v komplexometrii. Buděšinsky B. XV. Pyrokatechinová violet jako nový specifický indikátor; stanovení vizmutu (thoria) vedle železa a rtuti. Cífka Jiří, Maláta Miroslav, Suk Václav. XVI. Stanovení vizmutu, niklu a kobaltu na pyrogallolovon červeň. Suk Václav, Maláta Miroslav, Jeníčková Anna. XVII. Příspěvek ke stanovení mědi, železa, hliníku a titanu. Šír Zdeněk, Přibil Rudolf), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 679—683; № 6, 843—847; № 11, 1726—1727; № 12, 1792—1797; 1798—1801; 1956, **60**, № 2, 221—226 (чеш.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 871—875; № 5, 1107—1112; 1956, 21, № 1, 255—257; № 2, 412—417; 418—422; № 4, 866—872 (нем.; рез. русс.)

XII. Двунатриевая соль 1,2-диаминоциклогексан-N, N, N′, N′-тетрауксусной к-ты (I) образует в присутствии пиридина (II) или буферного р-ра (III) (82 *мл* II, 210 *мл* конц. NH_4OH и 56 *г* NH_4Cl в 1 *л* водн. р-ра) стойкие комплексы с Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+} и Cu^{2+}, что дает возможность определять указанные ионы титрованием избытка I р-ром $ZnCl_2$. Соли Mg неприменимы, так как они вытесняют Al и Ti из их комплексов с I. К исследуемому кислому р-ру прибавляют избыток 0,05 *M* I, воду (до 150—300 *мл*) и по каплям II или III до слабокислой р-ции. Титруют 0,05 *M* $SnCl_2$ в присутствии эриохрома черного Т (IV) до красной окраски. Большие кол-ва щел. металлов мешают. При определении Fe в присутствии Al и Ti последние маскируют NH_4F (15—20 *мл* 2%-ного р-ра). NaF и KF непригодны, так как они повышают щелочность р-ра.

XIII. Sc (3 +) образует с комплексоном III (V) комплекс, устойчивый в щел. и кислой средах. В качестве индикатора при комплексометрич. определении Sc применяли IV; другие индикаторы (пирокатехиновый фиолетовый (VI), мурексид) не применимы ввиду небольшой устойчивости их комплексов с Sc. Устойчивость комплекса Sc с IV настолько значительна, что титрование следует производить после повышения устойчивости комплекса Sc с V за счет прибавления CH_3OH, C_2H_5OH, амилового спирта или пиридина; можно также понизить устойчивость комплекса Sc с IV яблочной к-той (VII). Оптимальное pH 7,5—8, т-ра 70°. При прямом титровании прибавляют к слабокислому р-ру $ScCl_3$ (⩽40 *мг* Sc) небольшой избыток 4%-ного р-ра VII, нейтрализуют NH_4OH и нагревают до кипения. Прибавляют на каждые 5 *мг* Sc 4 *мл* буферного р-ра (1 *M* р-р NH_4Cl и 1 *M* р-р NH_4OH (1 : 1)) или 2 *мл* такого же р-ра (1 : 2) и титруют 0,1, 0,05, 0,01 или 0,001 *M* р-ром в присутствии IV (смесь с NaCl 1 : 100) до перехода окраски из красной в синюю; при общем объеме жидкости 80 *мл* окраска не должна изменяться в течение 30 сек. При косвенном определении прибавляют к слабокислому р-ру $ScCl_3$ (⩽20 *мг* Sc) известный избыток р-ра V, небольшой избыток буферного р-ра (1 : 2) и такое кол-во CH_3OH, чтобы содержание его в р-ре составляло 50%. Титруют р-ром $MgSO_4$ в присутствии IV до перехода окраски из синей в красную. Можно также к слабокислому р-ру $ScCl_3$ (⩽20 *мг* Sc) прибавить избыток р-ра комплексоната Mg (р-р эквивалентных кол-в $MgSO_4$ и V), небольшой избыток буферного р-ра (1 : 2), CH_3OH и титровать р-ром V в присутствии IV до перехода окраски в синюю. В присутствии Zn, Cd, Ni, Co, Hg, Cu или небольших кол-в Pb, Bi и Fe прибавляют 5%-ный р-р VII (3—5 *мл* на 5 *мг* Sc), небольшое кол-во $NH_2OH \cdot HCl$ (при наличии ⩽ 5 *мг* Fe) и полученный р-р нейтрализуют. Затем прибавляют при т-ре кипения буферный р-р (3 *мл* смеси $NH_4Cl = NH_4OH$ 1 : 1 или 1,5 *мл* смеси 1 : 2 на каждые 5 *мг* Sc), 25 *мл* 40%-ного р-ра KCN, 2 *мл* 10%-ного р-ра димеркаптопропанола (VIII) и титруют р-ром V в присутствии IV до перехода окраски в синюю или зелено-синюю. При наличии Pb и Bi следует прибавить VIII в исходный кислый р-р.

XIV. Роданистый дипиридинцинк $[Zn(C_5H_5N)_2](SCN)_2$ (IX) предложен как первичный комплексометрич. стандарт для установления титра р-ра V. Большой эквивалент дает возможность определения титра даже 0,001 *M* р-ра V из прямой навески. Для приготовления IX к кипящему р-ру 1 моля NH_4SCN в 250 *мл* воды прибавляют сначала 1,26 моля II, а после кипящий р-р 0,5 моля кристаллич. $ZnSO_4$ в 250 *мл* воды. После стояния в леднике через ночь отфильтровывают IX, промывают трижды по 50 *мл* 5%-ного водн. р-ра II и высушивают в течение 3 суток при комнатной т-ре. Выход 169 *г*. Продукт дважды перекристаллизовывают из спирта, высушивают при 105° в течение 3 час.

и хранят в эксикаторе над P_2O_5. IX — это снежно-белые игольчатые кристаллы, т. пл. 179°; при кипячении со спиртом не изменяется, в воде происходит постепенное разложение. Содержание SCN^- определяли потенциометрически, а Zn — комплексометрически. Отклонения в анализах свежеприготовленного — IX и после 12 месяцев составляет $< 0{,}2\%$. Для установления титра $\sim 0{,}01$ *M* р-ра **V** растворяют 100—120 *мг* **IX** в 10 *мл* аммиачного буферного р-ра (pH 10), дополняют р-р водой до ~ 200 *мг*, прибавляют **IV** и титруют р-ром **V**. Погрешность метода $\pm 0{,}1\%$.

XV. Fe^{3+}, мешающий при титровании Bi **V** в присутствии **VI**, восстанавливают аскорбиновой к-той (**X**). Hg^{2+} восстанавливают до Hg_2^{2+} или металлич. Hg при помощи **X** или HCOOH. **X** удаляет одновременно окислы азота, которые при обычной обработке пробы HNO_3 остаются в р-ре и разлагают **VI**. При определении Bi в присутствии Fe^{3+} р-р нитратов разбавляют до 50—100 *мл* и нейтрализуют разб. NH_4OH до pH 2,0—2,5. Прибавляют 5 капель 2%-ного р-ра сульфосалициловой к-ты (**XI**), как индикатора на Fe^{3+}, затем по каплям свежеприготовленный 1%-ный р-р **X** до исчезновения красной окраски + избыток в 1—2 *мл*. Титруют 0,1—0,01 *M* р-ром **V** в присутствии нескольких капель р-ра 0,1 *г* **VI** в 100 *мл* воды до изменения окраски из синей в лимонно-желтую. Погрешность определения при соотношении Bi : Fe = 1 : 2 соответствует погрешности при анализе чистого Bi; при бо́льших кол-вах Bi наблюдается положительная погрешность (при 20-кратном избытке Fe + 1,13%). Р-ры **X** пригодны 12 час. после приготовления. Pb^{2+}, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+ и Al^{3+} не мешают; Ni^{2+} и Co^{2+} мешают только собственной окраской. При наличии Cu^{2+} титруемый р-р нагревают до 40—50°; при 18—20° результаты завышены. SO_4^{2-} и Cl^- мешают. Для определения Bi и Fe в одной части пробы указанным способом Bi титруют, а в другой — сумму Bi + Fe с **XI** в качестве индикатора. Th в присутствии Fe^{3+} определяют аналогично Bi; pH титруемого р-ра устанавливают равным 2,5—3,5, кол-во Th должно быть > 10 *мг* в 50 *мл*. Большой избыток **X** понижает четкость изменения окраски при титровании. Для определения Bi в присутствии Hg^{2+} прибавляют к р-ру пробы (pH 2—2,5) 3 *мл* и на каждые 10 *мг* Hg еще по 1 *мл* 1%-ного р-ра **X**. Титруют через 1 мин. Можно также прибавить на каждые 10 *мг* Hg по 1,5 *мл* (но в сумме $\geqslant 2$ *мл*) 5%-ного р-ра HCOOH; титруемый р-р кипятят 1—2 мин. и перед титрованием охлаждают; переход окраски менее отчетлив, чем при применении **X**.

XVI Пирогаллоловый красный (пирогаллолсульфофталеин) (**XII**) предложен в качестве нового комплексометрич. индикатора при определении Bi, Ni и Co. Определение Bi (<80 *мг* в 100 *мл*) производят при pH 2—3 титрованием 0,1—0,01 *M* р-ром **V** в присутствии 15—20 капель р-ра **XII** (0,05 *г* **XII** в 100 *мл* 50%-ного спирта); окраска изменяется из красной в оранжево-желтую. Ag^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+, K^+ и Na^+ не мешают. Fe^{2+} и Hg^{2+} восстанавливают **X**. Для определения Ni прибавляют на каждые 100 *мл* нейтр. р-ра (< 20 *мг* Ni в 100 *мл*) 10 *мл* буферного р-ра (1 ч. 1 н. NH_4Cl + 1 ч. 1 н. NH_4OH) и 15—20 капель р-ра **XII**. Титруют р-ром **V** до перехода окраски из синей в красную. Co (< 5 *мг* в 100 *мл*) определяют аналогичным способом.

XVII. Комплексометрическое определение Cu, Fe (3+), Al и Ti можно упростить и улучшить применением **II** или уксуснокислого пиридина (**XIII**) вместо обычных буферных р-ров NH_4OH-NH_4Cl или ацетата Na. При косвенном определении Fe, Al и Ti предложенную и мало доступную **I** заменяют **V**. В пиридиновой среде **IV** комплексонатом Fe (3+) не окисляется; комплексонаты Al и Ti достаточно устойчивы, благодаря чему все указанные катионы можно определить оттитровыванием избыточного **V** при помощи р-ра Zn^{2+} с **IV** в качестве индикатора. Al и Ti можно маскировать NH_4F, что позволяет осуществить определение Fe в присутствии обоих этих катионов. Описанным способом $\leqslant 20$—30 *мг* Fe определяют более точно, чем в кислой среде салициловой к-той в качестве индикатора. Титрование необходимо выполнить не позже, чем через 15 мин. после добавления всех реактивов. В среде **XIII** (pH 5,5—6,0) Fe (3+) образует с **VI** темносиний комплекс, титруемый р-ром **V**, что позволяет осуществить прямое комплексометрич. определение Fe — путем титрования р-ром **V** с применением **VI** в качестве индикатора. Комплексометрич. определение Cu (РЖХим, 1955, 40358) можно улучшить, используя для контроля pH титруемого р-ра вместо ацетата Na **II**, в среде которого Cu образует с **VI** ярко синий комплекс. Косвенное комплексометрич. определение Fe, Al и Ti основано на оттитровывании избытка **V** р-ром $CuSO_4$ с применением **VI** в качестве индикатора. Al и Ti маскируют NH_4F. Fe определяют также титрованием р-ром **V** в кислой среде (pH 2,5) с салициловой к-той в качестве индикатора при 40—50°. После прибавления избытка **V** и подщелачивания р-ра **II** сумму Al + Ti определяют оттитровыванием р-ром $CuSO_4$ с **VI**. Описываемые методы пригодны для анализов Cu-Fe-Al-сплавов минералов и т. п. Кроме Mg и щел.-зем. металлов, большинство остальных металлов мешает и их удаляют в форме гидроокисей. Сплавление с $KHSO_4$ или $NaHSO_4$ не применимо, так как в р-рах с большим содержанием сульфатов щел. металлов образуются в присутствии **II** осадки, затрудняющие оценку конечной точки. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 11987. Karel Kámen

15662. Определение тяжелых металлов с помощью двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. I. Титрование двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты раствором хлорида двухвалентного кобальта. II. Титрование солей некоторых металлов с применением роданида калия (в присутствии ацетона) в качестве индикатора. 3. Титрование солей некоторых редких металлов. **Т а к о м о т о** (ЕДТАを用いた重金属の定量. 第 1 報. コバルト(II)溶液によるЕДТАの滴定. 第 2 報. チオシアン酸-アセトンを指示薬とした種々な重金属の滴定. 第 3 報. 種々な希金属の滴定. 高本進), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure 3 Chem. Sec., 1955, **76** № 22, 1339—1345 (япон.)

Изучено титрование Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}, Y^{3+}, Be^{2+}, Ga^{3+}, Tl^+, Tl^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+} и UO_2^{2+}. Ф. Судаков

15663. Применение перфторкарбоновых кислот как разделяющих агентов. **М и л с, У э т с е л** (The use of perfluorocarboxylic acids as separating agents. M i l l s G. F., W h e t s e l H. B.) J. Amer. Chem., Soc., 1955, **77**, № 17, 4690—4691 (англ.)

Перфторкарбоновые к-ты являются экстрагентами и разделяющими агентами для различных катионов в водн. р-рах. Применяя этиловый эфир как второй растворитель, было найдено, что экстракция зависит от pH водн. фазы, заряда катиона и природы анионов. Применяя перфтормасляную к-ту как экстрагент, можно отделить трехвалентные катионы (напр., Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) и некоторые двухвалентные ионы (напр., UO^{2+}_2, Be^{2+}) от одновалентных и других двухвалентных ионов. При помощи перфтороктановой к-ты как экстрагента двухвалентные катионы (напр., Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+},

Zn^{2+}) можно отделить от одновалентных катионов. Лучше всего экстракция протекает при pH ниже pH начала осаждения гидроокиси. В органич. фазу переходят основные соли. Анализ кристаллич. продуктов, полученных при выпаривании эфирных экстрактов, приводит к таким ф-лам, как Fe (OH) $(C_3F_7COO)_2 \cdot 2H_2O$; Al(OH)-$(C_3H_7COO)_2 \cdot 2H_2O$; Be (OH) $(C_3F_7COO) \cdot 5H_2O$. Факторы разделения для отдельных соединений колеблются между 4 и 400, если металл находится в водн. фазе в форме нитрата или перхлората. Другие анионы более или менее сильно мешают экстракции; в частности, фториды и сульфаты препятствуют экстракции. В отсутствие мешающих анионов нет необходимости применять высаливающие агенты, хотя фактор разделения, конечно, зависит от отношения перфторкислоты к иону металла. Некоторые из одновалентных катионов, напр. BiO^+ количественно осаждаются при добавлении перфторуксусной к-ты (pH 0,5). В общем, малорастворимые гидроокиси осаждаются при ненормальном интервале pH в присутствии перфторкислот. В. Сазанова

15664. **Исследование экстракции некоторых внутрикомплексных соединений методом радиоактивных индикаторов. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р.,** Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 4, 852—862

Изучена экстракция дитизонатов Zn и Cd в зависимости от pH при различном составе буферных р-ров (БР); при ацетатных и бифталатных БР наблюдается более полное извлечение, чем при цитратных и цитратно-фосфатных БР. Разбавление БР практически не влияет на степень извлечения. Сделан вывод, что влияние БР обусловлено не ионной силой р-ра, а относительной прочностью дитизонатов и соответствующих (ацетатных и др.) комплексов металлов. Состав БР не влияет на извлечение дитизонатов Hg и Co. Приведены эксперим. данные о влиянии избытка дитизона на извлечение Co, Zn, Cd и Hg при различных pH. Для определения состава экстрагируемых продуктов применен метод изомолярных серий с измерением радиоактивности экстракта. Для Hg^{2+}: дитизон найден максимум при отношении компонентов, равном 1 : 2 при pH 4,1 и 1 : 1 при pH 9,8. Для системы нитрозонафтол: Co^{2+} подтверждено отношение 2 : 1 в щел. среде и 3 : 1 в кислой среде. Изучены некоторые затвердевающие экстрагенты. Приведены данные о влиянии pH на экстрагирование дитизоната Zn бензофеноном и солей Co салолом. А. Бабко

15665. **Влияние pH на экстракцию дитизонатов цинка, кобальта, никеля и меди из тартратных растворов. Ив, Штрасхейм** (The influence of pH on the extraction of zinc, cobalt, nickel and copper from tartrate solutions using dithizone. Eve D. J., Strasheim A.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, 9, № 1, 5—11 (англ.; рез. африк.)

При pH 9,5 дитизонаты Zn, Ni, Co и Cu количественно экстрагируются из тартратных р-ров в $CHCl_3$. Экстракция дитизонатов Co и Ni может быть охарактеризована простым ур-нием, предложенным ранее (Koltoff, Sandell, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1906): $[MDz_2^1]_0/[M^{2+}]_w = K\,[Dz]_0^2/[H^+]_w^2$, где D_z^1 —дитизонат-ион, M—Co или Ni, K — константа равновесия, 0 и w соответственно обозначения органич. и водн. фаз. Вычислены значения K для Ni $(1{,}06 \cdot 10^{-8})$, Co $(3{,}07 \cdot 10^{-7})$ и Zn $(5{,}4 \cdot 10^{-5})$. Р. Моторкина

15666. **Определение следов металлов экстрагированием их неорганических соединений органическими растворителями. II. Микроопределение ртути. 111. Микроопределение молибдена. Гото, Икэда** (無機化合物の有機溶劑抽出による微量金屬の定量法の研究. 第 2 報. 水銀の微量定量. 第 3 報. モリブデンの微量定量. 後藤秀弘, 池田重良), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem., Sec., 1956, 77, № 1, 79—81; 81—86 (япон.)

Сообщение I см. РЖХим, 1955, 49164.

15667. **Новый микрометод определения висмута и ртути путем экстрагирования их йодидов органическими растворителями. Гото, Судзуки** (A new microdetermination of bismuth and mercury by the extraction of their iodides with organic solvent. Gotô Hidehiro, Suzuki Setsuko), Sci. Repts Res., Insts Tôhoku Univ., 1954, A6, № 2, 130—136 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 49164.

15668. **Фотометрическое определение малых количеств фосфора и мышьяка в металлической меди с использованием метода фракционного экстрагирования. Йокосука** (分別抽出法による銅地金中の微量のリンおよびヒ素の比色定量法. 横須賀繁), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 7, 395—398 (япон.; рез. англ.)

Изучен фотометрич. метод определения P и As в виде фосфорномолибденовой (I) и мышьяновомолибденовой к-т (II) после фракционного экстрагирования последних органич. р-рителями. На определение P и As с использованием невосстановленных форм их гетерополикислот значительное влияние оказывают сопутствующие ионы и окислители. При попытке избежать подобных влияний автором получены хорошие результаты в случае добавления восстановителя $SnCl_2$ непосредственно в органич. фазу. В предложенном методе I и II фракционно экстрагируют соответственно смесью *n*-бутанола и хлороформа (1 : 3) и смесью *n*-бутанола и этилацетата (1 : 1). Влияние кремневой и германиевой к-т устраняют путем регулирования конц-ии HNO_3 во время экстрагирования. На основе тщательного изучения влияния конц-ии $SnCl_2$ и pH органич. фазы установлены оптимальные условия получения устойчивой молибденовой сини. На определение P и As указанным методом практически не оказывает влияния присутствие многих элементов. Определяемый минимум 0,0001%. Р. Моторкина

15669. **Титрование в неводной среде. Галло, Мекарелли** (Die Titration in wasserfreiem Medium. Gallo U., Mecarelli E.), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1518—1525 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Обзор работ по титрованию в неводной среде, опубликованных в Италии. Библ. 15 назв. Н. Чудинова

15670. **Титрование в неводных растворах. Галло, Мекарелли** (Le titolazioni in solventi non acquosi. Gallo U., Mecarelli E.), Bill. chim. farmac., 1956, 95, № 6, 251—257 (итал.)

Популярная обзорная статья. Библ. 15 назв. Н. Туркевич

15671. **Микроанализ при помощи ионообменных смол. III. Об открытии малых количеств сульфида с помощью *n*-аминодиметиланилина или *n*-фенилендиамина. IV. Открытие малых количеств бромида реактивом Шиффа. V. Открытие следов молибдена с помощью роданида аммония и хлорида двухвалентного олова. VI. Открытие малых количеств нитрита с помощью *м*-фенилендиамина. Фудзимото** (Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. III. Über den Nachweis geringer Menge des sulfides mit *p*-aminodimethylanilin oder *p*-Phenylendiamin. IV. Über den Nachweis geringer Menge des Bromides mit Schiffschem Reagens. V. Über den Nachweis spurweise vorhandenes Molybdäns mit Ammoniumrhodanid und Zinn (II) chlorid. VI. Über den Nachweis kleinster Menge des Nitrites mit *m*-Phenylendiamin. Fujimoto Masatoshi), Bull. Chem. soc. Japan, 1956, 29, № 5, 567—571, 571—581; 595—600; 600—604 (нем.)

III. На белой пластинке к крупинке *n*-аминодиметиланилина (I) или *n*-фенилендиамина (II) добавляют каплю 0,1 *M* р-ра $FeCl_3$ в 12 н. HCl и через 5 мин. частичку катионита в Н-форме (дауэкс 50 W -X8), полученного из стирола и дивинилбензола и дважды промытого 2 н. HCl. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой, добавляют каплю исследуемого р-ра и через 20 мин. наблюдают зеленое окрашивание катионита. С помощью I открывают до 0,05 γ S^{2-} при предельной конц-ии 1 : $0{,}8 \cdot 10^6$, с помощью II — 0,3 γ S^{2-} при предельной конц-ии 1 : $1{,}3 \cdot 10^5$. Возможно также полуколич. определение S^{2-}. Если присутствуют ионы, мешающие открытию S^{2-}, р-р осторожно нагревают с 1—4 н. H_2SO_4 микрогорелкой, поглощают выделившийся H_2S 0,01—0,02 *мл* 1 н. NaOH и открывают S^{-2}, как указано выше. В присутствии анионов серусодержащих к-т метод неприменим.

IV. На белой пластинке к капле реагента Шиффа (к 1 *мл* 0,2-ного р-ра фуксина добавляют 0,3 *мл* 6 н. HCl, разбавляют до 5 *мл* и при встряхивании по каплям прибавляют 30%-ный водн. р-р $NaHSO_3$ до полного обесцвечивания; прибавляют 0,1 *мл* 6 н. HCl, разбавляют до 10 *мл* и хранят в темном месте) добавляют несколько крупинок катионита (дауэкс 50 W -XB), перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 1 час. Затем трижды промывают тремя каплями воды и добавляют каплю исследуемого р-ра. Через несколько минут после смешивания появляется фиолетовое окрашивание, заметное при освещении лампой при 20-кратном увеличении. Определяемый минимум 0,62 γ, предельная конц-ия $1{,}64 \cdot 10^4$. При применении катионита в Na-форме результаты несколько лучше и выдержка катионита в исследуемом р-ре сокращается до 5 мин. При определении Br^- его предварительно окисляют нагреванием с несколькими каплями смеси из 1 ч. насыщ. водн. р-ра $K_2Cr_2O_7$ и 1 ч. конц. H_2SO_4 в течение 20 сек. Образующиеся пары Br_2 с водяным паром и воздухом направляют на смолу, смоченную несколькими каплями воды, и через 10 мин. наблюдают характерное окрашивание. Определяемый минимум 1,2 γ, предельная конц-ия 1 : $1 \cdot 10^5$. Присутствующие анионы в различной степени снижают чувствительность р-ции.

V. На белой пластинке к капле нейтр. или слабощел. исследуемого р-ра добавляют несколько зернышек сильноосновного бесцветного анионита типа четвертичных соединений аммония, полученной из стирола и дивинилбензола (дауэкс I—XI в Cl-форме). Тщательно перемешивают и через 3 мин. добавляют 1 каплю 0,2%-ного водн. р-ра NH_4SCN и еще через 3 мин. каплю 0,5—10%-ного р-ра $SnCl_2$ в 1—6 н. HCl. По истечении нескольких минут при свете лампы при 20-кратном увеличении наблюдают оранжевую или оранжево-красную окраску. Определяемый минимум 0,024 γ, предельная конц-ия 1 : $1{,}6 \cdot 10^6$. Присутствие ряда катионов снижает чувствительность р-ции или совсем подавляет ее. Для удаления Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, U (6+) и др. применяют микроколонку с сильно кислым катионитом в NH_4-форме.

VI. На белой пластинке к нескольким зернышкам сильнокислого бесцветного катионита из стирола и дивинилбензола типа сульфокислот (DVB) в Н-форме добавляют каплю 0,1%-ного р-ра *м*-фенилендиамина в 0,06 н. HCl или в 10%-ной CH_3COOH, перемешивают и через 10 мин. добавляют каплю исследуемого р-ра. По истечении нескольких минут при освещении лампой через лупу наблюдают коричнево-оранжевое или красно-оранжевое окрашивание. Определяемые минимумы и предельные конц-ии соответственно равны при применении солянокислого р-ра 0,039γ NO_2^- и 1 : $1{,}0 \cdot 10^6$; при применении, уксуснокислого р-ра 0,015γ NO_2^- и 1:$2{,}7 \cdot 10^6$. Указанным же методом определяют NO_3^- после предварительного восстановления его до NO_2^- Zn-пылью и нагревания в течение 1 часа на водяной бане с 1 н. CH_3COOH. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 37523.

М. Пасманик

15672. Некоторые органические реагенты, применяемые в неорганической хроматографии на бумаге. **Найто, Такахаси** (無機ペーパークロマトグラフィー用顯色劑としての2,3の有機試薬についてa. 內藤多喜夫，高橋亂子)，名古屋市立大學藥學部紀要， Нагоясирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1953, № 1, 29—31 (япон.)

Описано применение 1-фенилтиосемикарбазида, галеина и тиогалеина.

Ф. Судаков

15673. Определение долей ионизированных и связанных в комплексы тяжелых или щелочноземельных металлов в растворах, содержащих комплексоны. Шамбьонна. Замечания к статье Шамбьонна, Мьеж (Déterminations respectives des fractions ionisées et des fractions complexées des métaux lourds ou alcalino-terreux dans les solutions additionnées de séquestrants. Chambionnat André. La rémarque. Miège Émile), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2936—2939 (франц.)

Для определения содержания не связанных в комплексы тяжелых или щел.-зем. металлов в р-рах, содержащих комплексоны, рекомендуется использовать обмен на катионитах; при этом не происходит обмена ионов металлов, связанных с комплексонами, изменения pH или изменения состояния равновесия между связанными в комплексы формами. Для зарядки ионами Na^+ катионит погружают на 15 мин. в 5%-ный р-р NaCl, отсасывают и 5—6 раз промывают водой (перед каждым отсасыванием выдерживают в контакте с водой в течение 5 мин.). В исследуемый р-р вводят влажный Na-катионит, размешивают в течение 15 мин., отсасывают р-р и промывают катионит; в фильтрате, соединенном с промывными водами, разрушают комплексон и определяют освобождающийся ион металла. Катионит элюируют 5%-ной HCl и промывают; в р-ре определяют ион металла, участвовавший в обменной р-ции. Когда применяют 1 *л* сухого катионита (после зарядки его ионами Na^+), обменивается $\geqslant 0{,}2$ *г-экв* металла; конц-ия р-ра, подвергаемого обмену, должна быть $\geqslant 0{,}1$ *г-экв* металла в 1 *л*. Мьеж в своих замечаниях дает краткий обзор применения комплексонов в лабораториях, технике и сельском хозяйстве и рекомендации по использованию метода Шамбьонна.

И. Рысс

15674. Из опыта определения борной кислоты и сульфат-иона в никелевых электролитах с применением ионообменников. Абесгауз Д. М., Хейфец З. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 183—185

Для отделения мешающих катионов при определении H_3BO_3 и SO_4^{2-} в никелевых электролитах применен ионообменный метод (Занько А. А. Дегтяренко Я. А., Завод. лаборатория, 1952, **18**, 49; Лазарев А. И., Завод. лаборатория, 1952, **18**, 51). Для получения водородного катионообменника катионообменник СБС или вофатит KS (20 *г*) оставляют под водой для набухания на 10—12 час., затем переносят в колонку емк. 50 *мг* диам. 13—14 *мм* с расширением в верхней части (емк. 50—100 *мл*), заполненную наполовину водой. Катионообменник должен равномерно оседать на дно колонки; при этом необходимо следить, чтобы в слое поглотителя не было пузырьков воздуха. После этого колонку промывают горячей водой до отрицательной р-ции вытекающего р-ра на кислоту по метиловому оранжевому. Для отделения катионов 2—3 *мл* электролита разбавляют до 50 *мл* водой, количественно переносят в колонку и пропускают через смолу со скоростью 4—5 *мл/мин*, не спуская р-р ниже уровня смолы в колонке.

Смолу промывают 150 *мл* прокипяченной, свободной от CO_2 воды и собирают основной р-р и промывные воды в колбу емк. 300 *мл*. Для определения H_3BO_3 р-р нейтрализуют 0,5 н. р-ром NaOH по метиловому красному, прибавляют 5—10 *мл* инвертированного сахара и титруют 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина (5 капель) до неисчезающей розовой окраски при повторном добавлении сахара. Для определения SO_4^{2-} р-р после ионного обмена титруют 0,1—0,2 н. р-ром NaOH в присутствии метилового красного или метилового оранжевого; вычитая из общей кислотности р-ра содержание Cl^-, получают кол-во SO_4^{2-} в исследуемой навеске. Описанный метод определения H_3BO_3 и SO_4^{2-} проверен па искусств. и на цеховых электролитах.

Р. Моторкина

15675. **О повышении чувствительности реакций образования осадков путем применения ионообменных смол. Фудзимото** (Über die Erhohung der Empfindlichkeit von den Niderschlagbildungsreaktionen durch Anwendung der Ionenaustauschharze. Fujimoto Masatoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 5, 646 (нем.)

Предлагается способ повышения чувствительности капельной р-ции путем образования осадка, отлагающегося на поверхности зерен смолы. На примере взаимодействия р-ра $AgNO_3$ с сильноосновным анионитом дауэкс 1-XI (RCl-форма) ($RCl + NO_3 \rightleftarrows RNO_3 + Cl^-$, $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$) показано, что при использовании темной капельной пластинки по краям зерен еще хорошо виден белый осадок, образованный 4,3 γ Ag.

Д. Васкевич

15676. **Адсорбция методом тонущих частиц и ее применение для анализа весьма разбавленных растворов. Алесковский В. Б.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 133—137

Для концентрирования анализируемых примесей предлагается метод «тонущих частиц». Навеску поглотителя, взятого в виде достаточно малых частиц, вводят в исследуемый р-р (газ); частицы поглотителя тонут или всплывают с постоянной скоростью, проходя через весь объем адсорбтива и поглощая определяемое в-во. Выбирая нужные размеры частиц и величину навески поглотителя, можно создать условия для полного извлечения определяемого в-ва из исследуемого р-ра. Описаны прибор (концентратор) для сорбции методом тонущих частиц, а также определение конц-ии Cu^{2+} в водн. р-ре. Преимуществом описанного способа сорбции перед другими методами извлечения примесей из жидкостей и газов являются простота и быстрота выполнения операций, а также универсальность.

Л. Горин

15677. **Высокочастотный метод локализации зон в хроматографии на бумаге, исключающий необходимость предварительного опрыскивания хроматограмм. Блейк** (Impedance method of zone localization for paper chromatography which obviates the need for preliminary spraying. Blake G. G.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 4, 329—335 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложен новый метод локализации зон неорганич. ионов на бумажных хроматограммах (БХР) с помощью ВЧ-индикатора, отличающийся от метода, описанного ранее (РЖХим, 1956, 62021) тем, что он не требует предварительного опрыскивания проявленных и высушенных БХР дистилл. водой для создания проводимости в зонах локализации ионов. Требуемая степень влажности бумаги в новом методе достигается: в случае проявления БХР спиртово-водн. смесью — выдерживанием высушенных БХР в течение 12 час. в атмосфере, поддерживаемой смесью из равных частей спирта и воды, а в случае проявления *н*-бутиловым спиртом. насыщ 3 н. HCl — выдерживанием в течение 12 час. на воздухе. В случае же хроматографирования р-ров с низкой конц-ией разделяемых ионов лучшие результаты получаются при выдерживании просушенной БХР в течение 20—30 сек. в парах кипящей воды. ВЧ-индикатор нового типа состоит из двух независимых частей, одна из которых является ВЧ-генератором, а вторая — ВЧ-выпрямителем, выпрямляющим элементом в которой служит германиевый термистор. Связь между обеими частями индикатора осуществляется через воздушный промежуток (ВП) шириной 1,5 *мм*, создаваемый двумя узкими (4 *мм*) металлич. электродами. В процессе измерений ВП перекрывается БХР. Ток высокой частоты в цепи генератора регулируется маленьким конденсатором (0,00001 $\mu\phi$), а выпрямленный ток в цепи выпрямителя регистрируется чувствительным микроамперметром. При перекрытии ВП чистой бумагой сила тока в цепи выпрямителя составляет 10 μa. При прохождении же мимо ВП пятна неорганич. иона сила тока увеличивается. Первичное отклонение стрелки, отвечающее холостому току в чистой бумаге, компенсируют встречным током от вспомогательной батарейки. Измерения силы тока в пятнах производят через равные промежутки длины по мере передвижения БХР над ВП, и полученные отсчеты наносят на график в функции расстояния, напр., от линии фронта р-рителя. В результате получают графич. БХР с пиками, отображающими распределение конц-ии ионов в отдельных пятнах. Такая БХР имеет вид, подобный виду БХР, получаемой с помощью, напр., радиоактивных индикаторов. Автор считает, что при дальнейшем развитии метода удастся найти рациональный способ как определения величин R_f, так и общей конц-ии в-ва в пятнах путем измерения площадей под пиками графич. БХР. Кроме того, автор надеется, что можно будет подыскать подходящие в-ва, пропитка которыми бумаги (до или после проявления БХР) позволит достичь большей разности в проводимости между зонами неорганич. ионов и чистой бумагой.

А. Горюнов

15678. **Определение местоположения и количественная оценка видимых и невидимых хроматографических зон с помощью высокочастотного индикатора. Блейк** (The location and quantitative evaluation of visible and invisible chromatographic zones by the R. Rf. impedance method. Blake G. G.), Analyt. Chim. acta, 1956, 15, № 3, 232—236 (англ.; рез. нем., франц.)

Описанный ранее метод определения местоположения хроматографич. зон (РЖХим, 1956, 62021) применен для оценки кол-ва растворенного в-ва, присутствующего в каждой зоне. После приготовления хроматограммы последнюю пропускают через зазор между электродами, соединенными с ВЧ-генератором; при прохождении через этот зазор каждой хроматографич. зоны ток меняется в зависимости от изменения импеданса. Величину выпрямленного тока измеряют при помощи микроамперметра, соединенного с фильтром поглощения или зеркального гальванометра. Для устранения влияния атмосферной влаги производят контрольный опыт (через сутки). При одном том же содержании растворенного в-ва площадь, ограниченная кривой зависимости между «распределением растворенного в-ва» и «током», является постоянной; это дает возможность определить кол-во растворенного в-ва по построенным кривым, при помощи планиметра.

Т. Леви

15679. **К технике радиальной хроматографии на бумаге. Зульзер** (Ein Beitrag zur Technik der Radial-Papierchromatographie. Sulser H.), Mitt, Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 2, 149—152 (нем.; рез. англ., франц.)

Для разделения смесей компонентов с большими и малыми величинами R_f методом нисходящей-радиальной хроматографии (РЖХим, 1956, 54111) применяют листы бумаги 58 × 58 *см* с звездообразным вырезом в середине (РЖХимБх, 1955, 7318). Лист разрезают пополам, наносят исследуемый р-р на мостообразные сужения и укрепляют бумагу в вертикальном положении. Р-ритель подается на хроматограмму через бумажный фитиль, прикрепленный к середине звезды. Метод применен для разделения смеси сахаров и уроновых к-т. Р-ритель — *н*-бутанол, пиридин, бензол, вода (100 : 60 : 20 : 60). Проявитель — смесь 3 *г* $AgNO_3$, 16 *мл* пиридина и 180 *мл* $CHCl_3$. После опрыскивания хроматограмму на 1 час помещают в пары NH_3 и затем высушивают ~10 мин. при 60—70°.
Н. Чудинова

15680. **Хроматографическое поведение некоторых катионов. Сетти** (Chromatographic behaviour of some cations. Setty T. H. V.), Current Sci., 1956, **25**, № 7, 218—219 (англ.)

Описаны опыты по радиальной хроматографии на бумаге хлоридов и сульфатов ряда многовалентных неорганич. катионов с помощью смешанных р-рителей. Для разделения Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+} рекомендуется смесь ацетона с 10% HCl и 10% воды; для разделения Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+} — смесь спирта с 10% HCl; тот же р-ритель пригоден и для разделения Fe^{3+}, Mo(6 +), U(4+) и V(5 +). Испытана также смесь ацетона с 5% пиридина и водн. 5%-ный р-р пиридина; последний р-ритель вызывает передвижение Mo(6 +) ($R_f = 1$), но по отношению к другим исследованным катионам смеси, содержащие пиридин, неэффективны.
В. Анохин

15681. **Исследование в области неорганической хроматографии на бумаге. Сообщение 2. Обнаружение щелочных и щелочноземельных металлов. Зоммер** (Studien zur anorganischen Papierchromatographie. 2. Mitt. Der Nachweis der Alkali- und Erdalkalimetalle. Sommer G.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 5, 336—347 (нем.)

Р-р (~10%-ный) твердой пробы в ~2 н. HCl разбавляют в отношении 1 : 10 и наносят на бумагу Шлейхер и Шюлль № 2043 в (25×30 *см*) на расстоянии 2,5 *см* от нижнего края; расстояние между отдельными пятнами составляет 3 *см*. Для получения контрольной хроматограммы на расстоянии 3 *см* от бокового края бумаги наносят р-р, содержащий по 1% K^+ и NH_4^+, затем наносят исследуемый р-р (в различных разбавлениях) и р-р, содержащий Na и Li, вновь исследуемый р-р и р-р щел.-зем. катионов (~0,2%-ный). Далее наносят исследуемый р-р. Бумагу подсушивают 30 мин. при 18—20°, свертывают в форме цилиндра и помещают в камеру, в которую за 3 часа до проведения опыта было налито 10 *мл* р-рителя (смесь CH_3OH -H_2O-конц. HCl 80 : 10 : 10). После проявления по восходящему методу, хроматограмму сушат на воздухе, разрезают на полосы и участок с K^+ и NH_4^+ обрабатывают 10%-ным р-ром гексанитрокобальтиата натрия, участок с Na^+ и Li^+ опрыскивают насыщ. р-ром цинкуранилацетата в 5%-ной CH_3COOH. В УФ-свете обнаруживают пятна с зеленой флуоресценцией, значение R_f которых сравнивают с R_f катионов контрольных хроматограмм. Последний участок хроматограммы (со щел.-зем. элементами) опрыскивают 1%-ным р-ром оксихинолина, затем конц. NH_4OH и влажную бумагу рассматривают в лучах кварцевой лампы. Ba и Sr флуоресцируют красным, Ca и Mg желтовато-зеленым, Be — желтым цветом. Описанный метод применим для обнаружения 2 γ катиона. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 19484
Т. Леви

15682. **Разделение неорганических соединений фосфора и мышьяка методом хроматографии на бумаге. Д'Аморе** (Separazione di composti inorganici del fosforo e dell, arsenico per cromatografia su carta. D' Amore Giovanni), Ann. chimica, 1956, 46, № 7-8, 517—522 (итал.)

Изучена возможность разделения $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (I), $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (II), $NaH_2PO_2H_2O$ (III), $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (IV) и арсенита Na (V) (р-р, содержащий 1 *г-экв* As_2O_3 и 2 *г-экв* NaOH) методом хроматографии на бумаге. На бумагу ватман № 1, промытую 20%-ной HCl и дважды перегнанной водой (VI), наносят по 0,01 *мл* р-ра, содержащего 5γ элемента. Расстояние между отдельными каплями составляет 3 *см*. Хроматографируют при 29 ± 1° в течение 20 час., применяя кислый р-ритель (КР), или 15 час., применяя щел. р-ритель (ЩР). КР состоит из 70 *мл* изобутанола (т. кип. 107—109°), 6 *мл* ацетилацетона, 2,5 *г* трихлоруксусной к-ты, 0,2 *мл* аммиака (уд. в. 0,91), 23,8 *мл* **VI**. ЩР состоит из 20 *мл* изобутанола, 40 *мл* изопропанола, 1 *мл* аммиака и 39 *мл* **VI**. На хроматограммы, высушенные при 60°, наносят кислый р-р молибдата NH_4 (5 *мл* 60%-ной $HClO_4$, 10 *мл* 1 н. HCl, 25 *мл* 4%-ного р-ра $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 60 *мл* **VI**) в кол-ве ~1 *мл* на 100 *см*² бумаги. Выдерживают хроматограммы при 75° в течение 2 мин. и обрабатывают разб. р-ром H_2S; образуются синие пятна. Получены R_f с КР: **I** 0,25, **II** 0,40, **III**, 0,40, **IV** 0,00, **V**, 0,40; с ЩР; **I** 0,34, **II** 0,36, **III**, 0,56, **IV** 0,20, **V** 0,37. Для разделения **II** и **V** следует применить 2-мерную хроматографию.
Н. Туркевич

15683. **Открытие йодсодержащих веществ методом хроматографии на бумаге. Драгунова, Лангер** (Detection of iodine-containing substances on paper chromatograms. Dragúnovà I., Langer P.), Nature, 1956, 178, № 4532, 537—538 (англ.)

К реактиву $Ce(SO_4)_2 + H_3AsO_3$, применяемому для открытия йодсодержащих в-в хроматографич. методом (РЖХимБх, 1956, 7342), добавляют ферроин в таком кол-ве, чтобы конечная его конц-ия в р-ре была 0,01—0,0066 *М*. В этом случае йодсодержащие в-ва открывают по появлению красных пятен на синем фоне хроматограммы; окраска устойчива в течение 48 час. и может быть зафиксирована фотографически.
Л. Горин.

15684. **Применение метода хроматографии на бумаге для идентификации ускорителей и противостарителей. I. Введение; открытие гуанидинов и тиомочевин. II. Открытие некоторых гетероциклических соединений. III. Открытие дитиокарбаматов и тиурамсульфидов. Зейп** (Application of paper chromatography to the identification of accelerators and antioxidants. I. Introduction; detection of guanidines and thioureas. II. Detection of some heterocyclic compounds. III. Detection of dithiocarbamates and thiuram sulphides. Zijp J. W. H.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 8, 1053—1059; 1060—1064; 1083—1088 (англ.)

I. Для разделения присутствующих в резиновых смесях и вулканизатах в качестве ускорителей четырех производных гуанидина (*о*-толилдигуанидин, дифенил-, ди-*о*-толил- и трифенилгуанидин) предложен метод хроматографии на бумаге. Ацетоновый экстракт анализируемого материала после добавления 10 *мл* 2 н. HCl фильтруют, выпаривают и наносят на полосу (13 × 56*см*) бумаги ватман № 1, предварительно обработанной цитратно-фосфатным буферным р-ром с pH 4. Хроматографируют в восходящем потоке, употребляя в качестве подвижной фазы *н*-C_4H_9OH, насыщ. водой. Хроматограмму опрыскивают 4%-ным р-ром NaClO и сушат. Значения R_f для *о*-толилдигуанидина, дифенил-, ди-*о*-толил- и трифенилгуанидина составляют, соответственно, 0,35; 0,64; 0,73 и 0,85. Значения R_f возрастают с увеличением числа заместителей, снижающих водораство-

римость. Описанным методом обнаруживают $\geqslant$1,0%-ускорителя в вулканизатах, даже содержащих наполнители. Для обнаружения дифенил- и ди-*о*-толилтиомочевин, применяемых также в качестве ускорителей, 5 *г* резины экстрагируют ацетоном, добавляют 15 *мл* 4 н. NH_4OH и избыток PbO (дифенил- и ди-*о*-толилмочевина превращаются, соответственно, в дифенил- и ди-*о*-толилгуанидин) выпаривают, остаток растворяют в ацетоне, р-р фильтруют, фильтрат обрабатывают HCl и далее ведут анализ, как было описано выше.

II. Для разделения четырех гетероциклич. соединений, присутствующих в резиновых смесях и служащих ускорителями и противостарителями (2-меркаптоимидазолин (**I**), 2-меркапто-тиазолин (**II**), 2-меркаптобензимидазол (**III**) и 2-меркаптобензотиазол (**IV**), применен метод хроматографии (в нисходящем потоке) на бумаге ватман № 1, как необработанной, так и предварительно обработанной буферным р-ром с pH 10. В качестве подвижной фазы употребляют *н*-C_4H_9OH, насыщ. водой. Значения R_f для **I**, **II**, **III** и **IV** на забуференной умаге, соответственно, 0,54, 0,78; 0,86 и 0,54, на незабуференной бумаге 0,56; 0,76; 0,85 и 0,91. Отмечено, что различие в структуре между **I** и **II** примерно соответствует различию в структуре между вторичными аминами и тиоэфирами, различие в значениях R_f объясняется более благоприятным равновесным распределением между водн. и органич. фазами для **I**. Для открытия **III** и **IV** рекомендуется пользоваться забуференной бумагой. При анализе резиновой смеси навеску 5 *г* экстрагируют ацетоном, экстракт выпаривают и остаток обрабатывают 20 *мл* 4 н. NH_4OH, к охлажд. вытяжке добавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра $SrCl_2$ (отделение жирных и других к-т), фильтруют, фильтрат выпаривают, нейтрализуют разб. HCl, остаток после выпаривания растворяют в ацетоне и хроматографируют. При описанной обработке присутствующих в смесях Cu- и Zn-соли **IV** разлагаются, 2-бензотиазилдисульфид превращается в **IV**. N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид при ацетоновой экстракции превращается в **IV** и в циклогексиламин.

III. Присутствующие в резиновых смесях и вулканизатах дитиокарбаматы, при обработке разб. HCl, превращаются во вторичные амины, разделяемые методом хроматографии на бумаге. Водн. р-р хлоргидратов аминов наносят на бумагу ватман № 1 и хроматографируют в восходящем потоке; подвижной фазой служит *н*-C_4H_9OH, насыщ. 0,5 н. HCl. Для обнаружения пятен хроматограмму (X) опрыскивают смесью C_2H_5OH, CS_2 и триэтиламина; амины превращаются вновь в дитиокарбаматы, которые открывают при опрыскивании р-ром Cu^{2+} (диэтиламин и пиперидин различить не удается) или р-ром нингидрина (спирт. р-р, содержащий 2% CH_3COOH и 0,5% $(CH_3COO)_2Cd$). Мешают аминокислоты. Для получения наиболее точных результатов готовят 2 X и опрыскивают каждую из X одним из указанных реактивов. Навеску резиновой смеси (5 *г*) экстрагируют ацетоном, остаток после испарения р-рителя нагревают с 10 *мл* 2 н. HCl, фильтруют, упаривают, остаток растворяют в воде и хроматографируют. Для обнаружения этилфенилдитиокарбамата Zn и метилфенилдитиокарбамата Zn (образующегося из диметилдифенилтиурамдисульфида при вулканизации или экстракции ацетоном), соответственно, в форме N-этиланилина и N-метиланилина применяют р-цию сочетания (на бумаге) с диазотированной сульфаниловой к-той и хроматографич. разделение полученных азокрасителей. Отмечено, что тиурамсульфиды частично разлагаются при экстракции ацетоном. Т. Леви

15685. **Аналитический вклад в изучение неорганической электрохроматографии.** Б о ш-А р и н ь о, К о н д а л ь, М о н т а г у т (Aportaciones analiticas al estudio de la electrocromatografia inorgánica. B o s c h A r i ñ o F r a n c i s c o A., C o n d a l L u i s, M o n t a g u t S. J. M i g u e l), Afinidad, 1956, **33**, № 159—160, 49—62 (исп.)

Исследованы электрохроматограммы различных катионов на полосках бумаги Альберт № 242 длиной 20 *см*. Катионы 1-й группы (Ag, Pb, Hg) разделяют в форме 0,1 н. р-ров нитратов в присутствии $NaNO_3$. Отдельные зоны обнаруживают при помощи K_2CrO_4 и родизоната K. Катионы 2-й группы (Cu, Cd, Ni, Co и Zn) наносят в форме 0,1 н. р-ров амминокомплексов (основным р-ром является 0,1 н. CH_3COONH_4); отдельные полосы обнаруживают рубеановодородной к-той, дитизоном, α-нитрозо-β-нафтолом, диметилглиоксимом, дифенилкарбазидом и парами H_2S. Электрохроматографию катионов 3-й группы (Ca, Sr, Ba) ведут в присутствии CH_3COONH_4; для обнаружения полос применяют K_2CrO_4 родизонат K и лоретин (7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислота). Получение электрохроматограмм продолжается $^1/_2$ часа при 350 *в* и 1 *ма*. Открываемый минимум 10—100 γ катиона в 0,012 *мл* р-ра.

Н. Туркевич

15686. **Электрохроматография на бумаге. II. Поведение солей серебра и разделение солей серебра, ртути и свинца. Х а р а с а в а, С а к а м о т о** （通電ペーパークロマトグラフィ. 第2報. 銀鹽の行動と，銀，水銀，鉛鹽の分離について. 原澤四郎，坂本隆），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 229—231 (япон.)

Изучено поведение Ag^+ и разделение Ag^+, Hg_2^{2+} и Pb^{2+} при помощи лимонной, муравьиной, молочной, уксусной и винной к-т. Из двух пятен, появляющихся на хроматограмме, одно соответствует Ag^+, а второе — комплексному катиону, содержащему Ag^+ и органич. к-ту. Полного разделения Ag^+, Pb^{2+} и Hg_2^{2+} достичь не удается. При постоянном напряжении перемещение ионов на бумаге пропорционально времени, а при заданном времени — приложенному напряжению. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54746.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11235. K. Yamasaki

15687. **Хроматографический анализ газов. Г у а н ь С и н-я** （氣相色層分析. 關興亞），化學世界，Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 467—470 (кит.)

Краткий обзор. Библ. 15 назв. Ф. С.

15688. **Систематический хроматографический микроанализ газов. Я н а к** (Systematische chromatographische Mikroanalyse der Gase. J a n á k J a r o s l a v), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 1038—1049 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан прибор для хроматографии в газовой фазе, пригодный для качеств. и колич. микроанализа газов, с непосредственным замером объема компонентов газовой смеси. Прибор снабжен устройством для автоматич. регистрации. Анализируемую смесь подают на колонку с активированным углем (силикагелем, глиноземом, цеолитом или обработанным р-рителем кизельгуром) при помощи газа-носителя — CO_2. Выход отдельных фракций вызывает изменение уровня поглотительного р-ра (KOH) в азотомере (CO_2 поглощается полностью). Анализ продолжается 5—30 мин. Скорость продвижения газовой фракции в колонке зависит от адсорбционной энергии адсорбируемого газа и от кол-ва движения газа-носителя: $\Delta\lambda = RT \cdot \ln(V_2 / V_1) = RT \ln(U_2 / U_1) = RT \ln(R_{f_1} / R_{f_2})$, где $\Delta\lambda$ — разность энергий поглощения газов 1 и 2, V_1 и V_2 — объемы газа-носителя, при которых подаваемый газ имеет максим. конц-ию по выходе из колонки, U_1 и U_2 — объемы газа, требуемого для вымывания. Показатель V (макс.) (характеристич. объем газа-носителя, необходимого для вымывания) характеризует эффективность колонки, показатель U

(адсорбционная способность адсорбента) характеризует, при прочих равных условиях, данный газ. Получены хроматографич. газовые спектры отдельных газов на силикагеле и активированном угле (ордината — $\lg U$, абсцисса — абс. т-ра). Вследствие линейной зависимости между $\lg U$ и T, пользуясь показателями U, можно определить положение зон отдельных газов на колонке адсорбента в любой момент времени от начала вымывания и при любой т-ре. Описаны разделение и анализ газообразных парафинов, циклопарафинов, окислов азота, серусодержащих соединений, галоидов и т. д. Хроматографич. методом определяют (по объему) $\geqslant 10^{-4}$% высших газообразных парафинов $\geqslant 10^{-4}$% He и Ne, $\geqslant 10^{-3}$% H_2 и т. д. Т. Леви

15689. Электрохимические методы анализа. Безье (Les méthodes électrochimiques d'analyse. Bézier D.), Chim. analyt., 1956, 38, № 8, 273—283 (франц.)

Обзор основных принципов, областей применения, преимуществ и недостатков электрохим. методов анализа: электролиза, полярографии, амперометрии, потенциометрии, кулометрии и кондуктометрии. Н. Полянский

15690. Теоретическое рассмотрение взаимосвязи между эквивалентной точкой и точкой перегиба в потенциометрическом кислотно-основном титровании. Грове—Расмуссен (En teoretisk behandling af relationen mellem œkvivalentpunkt og vendepunkt ved den potentiometriske syre-basetitrering. Grove-Rasmussen K. V.), Dansk tidsskr. farmaci, 1956, 30, № 7, 221—244 (дат.; рез. англ.)

В случаях достаточно больших скачков потенциала точка перегиба (ТП) на кривых потенциометрич. титрования (ПТ) и эквивалентная точка (ЭТ) практически совпадают. В случае нечетко выраженных ТП их отождествление с ЭТ приводит к значительным ошибкам, зависящим от конц-ии (C) и константы диссоциации (K) титруемого электролита. При неизвестных C и K ошибка титрования может быть вычислена по кривой титрования. В основу такого расчета положено соотношение между ошибкой титрования и числовым значением разности pH в ТП и pH в точке максим. буферной емкости. Если анализируемый р-р содержит 2 кислотно-основных системы одинаковой конц-ии, то кривые титрования разделены ТП при $pK_1 - pK_2 > 1{,}144$. При ПТ смесей различной конц-ии ТП появляется, если $C_1 \cdot K_1 \geqslant 27C_2 \cdot K_2$. Для р-ров с большим числом кислотно-основных систем может быть бóльшее число областей кривых титрования, отделенных друг от друга ТП. Если ТП могут быть определены с большой точностью, ошибкой титрования можно пренебречь. В случае возможности достаточно точного определения ТП между двумя кислотно-основными системами теоретич. значение ошибки титрования не превышает 1%. Н. Полянский

15691. Внутренний электролиз с циркулирующим анолитом. Определение Cu, Pb, Cd, Fe в сплаве «Рецидаль». Ипполити, Буратти (Elettrolisi interna con anolita circolante. Dosaggio di Cu, Pb, Cd, Fe nel «Recidal». Ippoliti P., Buratti A.), Alluminio, 1956, 25, № 5, 231—233 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп., русс.)

Осуществлено последовательное определение Cu, Pb, Cd и Fe в одном и том же р-ре в присутствии небольших кол-в Mg, Si, Ti и большого кол-ва Al. При анализе искусственно составленных р-ров, близких по своему составу к сплаву «рецидаль» (~4% Cu, 1,5% Fe по 1% Pb и Cd, 0,7% Si, 06,% Mg 0,2% Ti) и образцу указанного сплава, получены весьма удовлетворительные результаты. Т. Леви

15692. Рентгеноспектральный анализ на элементы от Ti (22) до Zn (30) простейшими средствами. Херглоц (Röntgenspektralanalyse der Elemente Ti (22) bis Zn (30) mit einfachsten Mitteln. Herglotz H.), Radex Rundschau, 1954, № 6, 194—202 (нем.; рез. англ.; франц.)

Построена рентгеновская трубка, анодом которой служит слой металла толщиной в несколько микрон, напыленный на алюминиевую фольгу, закрывающую выходное окошко. Помещая исследуемый образец вне трубки непосредственно у окошка трубки, можно получить интенсивную флуоресценцию образца. Спектральный состав излучения предлагается анализировать с помощью цилиндрич. фокусирующей камеры для обратной съемки типа Реглера (Regler F., Z. techn. Phys., 1943, 24, 291), помещая в нее вместо образца поликристаллич. пластинку с известными параметрами решетки. Используемой области углов Вульфа — Брегга θ 65—90° соответствует относительно узкий интервал длин волн, поэтому идентификация спектральных линий не вызывает затруднений и может проводиться по эталонным рентгенограммам. При анализе на элементы с порядковым номером Z 22—30 в качестве анализатора использовались поликристаллич. пластинки из вольфрама, β-никеля и алюминия. Для каждой пластинки приведены таблицы углов θ для линий этих элементов и эталонные рентгенограммы. Флуоресценция каждого из вышеупомянутых элементов возбуждалась либо характеристич. излучением элемента с порядковым номером на два выше, либо непрерывным спектром W. При напряжении на трубке 30—40 *кв* и токе 3—20 *ма* экспозиция составляла 120—1440 *ма/мин.* А. Шуваев

15693. Флуоресцентная спектроскопия с помощью рентгеновских лучей. Реглер (Fluoreszenzspektroskopie mit Röntgenstrahlen. Regler F.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 671—683 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор элементарных сведений о рентгеновских спектрах и их применении для рентгено-спектрального анализа методом флуоресценции. Приведены различные примеры, иллюстрирующие возможности метода; рассматривается конструкция некоторых типов рентгеновских трубок для флуоресцентного анализа; дано краткое описание метода проекционной микрорентгенографии и метода Хамоша. Р. Баринский

15694. Абсолютный метод флуоресцентного рентгенографического анализа в приложении к нержавеющим сталям. Нокс (An absolute method of X-ray fluorescence analysis applied to stainless steels. Noakes Gordon E.), ASTM Spec. Techn. Publ., 1954, № 157, 57—62 (англ.)

Разработан абс. метод флуоресцентного рентгенографич. анализа многокомпонентных сплавов, основанный на использовании определяемых опытным путем коэфф. усиления поглощения. Последние измерены для K_α излучения Fe, Ni и Cr соответственно при 1,934, 1,656 и 2,286 A. Предложено пользоваться для вычислений ур-нием $\ln I(\lambda_A)/I_A = \Sigma_{i=2}^{n} a_i x_i$, где $I(\lambda_A)$ — измеренная интенсивность для пробы, I_A — измеренная интенсивность для чистого образца элемента, x_i — весовая доля элемента i; $a_i = k_i t$, где k_i — коэфф. усиления поглощения элемента i при длине волны λ_A, t — глубина эффективного источника. Метод применен для анализа ряда образцов нержавеющих сталей с конц-ией Fe 1,5—60%, Ni 10—70%, Cr 12—25%. Относительная погрешность от +10 до −14%. Т. Леви

15695. Уменьшение ошибки при спектральном анализе путем введения поправки к интенсивности линии внутреннего стандарта. Хольдт, Шефер (Fehlerverminderung bei spektrochemischen Analysen durch Einführung eines Gewichtes für das Bezugselement.

Holdt Gottfried, Schäfer Harald), Z. Naturforsch., 1954, **9 в**, № 7, 506 (нем.)

С целью уменьшения ошибки при колич. спектральном анализе в величину lg (*I* (ан.) / *I* (ср.)) вносится поправка так, что lg *I* (ан.) / *I'* (ср.) = lg *I* (ан.) — ω lg *I* (ср.). Значение ω подбирается экспериментально. Напр. при определении Sn наименьшая ошибка, равная 8%, получается при ω = 0,55. При ω = 1 ошибка равна 21% и при ω = 0,25%. Оптимальное значение ω может быть иным при изменении условий возбуждения спектров. Т. Леви

15696. Зависимость интенсивности спектральных линий марганца от силы тока дуги и от концентрации в минеральных порошках при анодном возбуждении спектров. Ортел, Мак-Кензи (Relationship of intensity with concentration and current for manganese in anode excitation of mineral powders. Oertel A. C., McKenzie R. M.), Austral. J. Appl., Sci. 1955, **6**, № 4, 458—466 (англ.)

Исследована зависимость интенсивности линий (*I*) от конц-ии Mn (*C*) в образце и от силы тока (*E*) при испарении в-ва из анода дуги постоянного тока (РЖХим, 1956, 43510). Было принято, что облако дугового разряда состоит из горячей излучающей центральной части и холодной поглощающей оболочки. Измерены *I* в мультиплетах Mn 2801, Mn 2798 и Mn 2795 А и Mn 2606, Mn 2594 и Mn 2576 А с относительными *I*, равными 4 : 6 : 8 и 9 : 14 : 18, соответственно. Измеряемые величины *I* в центре линии при отсутствии самообращения могут быть представлены для Mn 2801, Mn 2798 и Mn 2795 А, соответственно в виде: $\lg I_1 = \lg I_0 - P$; $\lg I_2 = \lg 1{,}5 \; I_0 - 1{,}5 \; P$ и $\lg I_3 = \lg 2I_0 - 2P$, где I_0 — излучаемая *I*, а *P* — параметр абсорбции для центра линии Mn 2801 А. Обозначив через r_{32}, r_{21} и r_{31} отношения I_3 / I_2, I_2 / I_1, I_3 / I_1, находят по ур-ниям $P_{32} = 2 (\lg 1^1/_3 - \lg r_{32})$ и $P_{31} = \lg 2 - \lg r_{31}$ величину параметра абсорбции, после чего определяют значения I_0. Искомую зависимость выражают в общем виде в форме $\lg P$ (или $\lg I_0$) $= a + b_1 \lg C + b_2 \lg E$ (для серии образцов с одинаковой основой и конц-ией Mn в пределах 0,018—0,34%) и в виде $\lg P$ (или $\lg I_0$) $= a + b_1 \lg C$ (для другой серии образцов, отличающихся различными добавками Ca и K). Исследована зависимость $\lg (I_0 / P)$ для атомных и искровых линий от *C* и *E*. Опыт дает для *I* дуговых линий (с поправкой на самопоглощение) степенную зависимость от *C* Mn в образце с показателем степени $b_1 = 0{,}4$, для искровых $b_1 = 0{,}8$. Обнаружено аномальное влияние добавок *K* на *I* искровых линий Mn и Be, исследованного параллельно. Вместо ожидаемого теоретически уменьшения *I* ионных линий Mn и Be с прибавлением легко ионизуемой компоненты происходит возрастание *I*. В то же время *I* дуговых линий Mn и Be остается приблизительно неизменной. Исследование соотношения $\lg I_0$ (искр.) — $\lg I_0$ (дуг.) указывает, как и следует ожидать, на зависимость его от *E* через т-ру ($b_2 = 0{,}3$), а также на независимое от *E* сильное влияние *C* Mn ($b_1 = 0{,}25$). Б. Львов

15697. Влияние контроля силы постоянного тока дугового разряда при спектральном анализе. Мак-Кензи (The effect of current control in spectrographic analysis with a direct-current arc. McKenzie R. M.), Spectrochim. acta, 1956, **8**, № 2, 88—93 (англ.)

Изучено влияние контроля силы тока дуги на воспроизводимость величин интенсивностей (*I*) линий Be 3321, Be 3130, Ag 3281, Cu 3274, Mo 3170, Pb 2833, Mn 2788 и Mn 2606 А при полном сжигании образцов растительной золы. Средние квадратичные отклонения единичного определения lg *I* уменьшаются при отсутствии колебаний тока для линии Be, Cu и Mn, равной 2606 А и не меняются существенно для остальных элементов. Этот избирательный эффект объясняют различием скорости испарения элементов. Напр., за первые 20 сек. горения дуги испаряются; 95% Pb, 80% Ag, 60% Cu и Mo, 40% Mn и 10% Be. Очевидно, что контроль силы тока, обусловливающий постоянство силы тока во времени экспозиции, оказывает бóльший эффект на труднолетучие компоненты. Не обнаружено заметного влияния контроля тока на величину отношений дуговых линий Be и Mn к их искровым линиям. Это указывает на то, что основная часть ошибки при отсутствии контроля тока обусловлена не колебаниями т-ры разряда, а флюктуациями в испарении. Б. Львов

15698. Спектральный анализ с вращающимся диском из фильтровальной бумаги. Парк (A rotating filter-paper disc method for spectrographic analysis. Park C.), Spectrochim. acta, 1956, **8**, № 2, 102—106 (англ.)

Фильтр диам. 7 *см* укрепляют между асбестовыми дисками диам. 4,5 *см* на вертикально установленной оси мотора, отстоящей на 3,3 *см* от аналитич. промежутка. Края фильтровальной бумаги пропитывают 0,3 *мл* исследуемого р-ра. При вращении мотора фильтр движется между медными электродами с плоскими торцами диам. 5 *мм*. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока силой 5 *а*; время экспозиции 50 сек. Линейная скорость фильтра в аналитич. промежутке 22 *см/мин*. Увеличение скорости снижает чувствительность анализа; при меньшей скорости усиливаются полосы OH. Абс. чувствительность обнаружения Be, Cr, Fe, Mn, Mo < 1γ; Co, Pb, Ni и V 1γ; Sn 5γ. Метод применяют для определения Pb в растворенной бронзе с добавкой $NaNO_3$. Аналитич. пара линий: Pb 2833, 1 — Bi 2898,0 А. Градуировочный график, построенный по эталонам, содержащим чистый Pb, совпадает с графиком для растворенных эталонов бронзы. По сравнению с методом сжигания сухого остатка на угле, при анализе с фильтром получают менее воспроизводимые результаты (13,4 % против 6,7%), но требуется на 30% меньше времени для предварительных операций. Описанный метод более чувствителен и применим не только для р-ров, но и для нерастворимых в-в. Б. Львов

15699. Из опыта работы лаборатории спектрального анализа. Сеткина О. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та. им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 186—188

Обсуждается опыт спектрального анализа различных объектов цветной мозаики, стеклянных браслетов, бус и обломков стекла, относящихся к IX—XII вв.; керамич. сырья (песок, глина (на Na и K), грунта (на Sr), сподумена (на Li), крови и мочи (на Pb) и резины (на Mg, Zn и Ca). Р. Моторкина

15700. Пламеннофотометрический количественный анализ. IV. Измерение температуры пламени различных источников методом обращения резонансной линии NaD. V. Изучение полосатого спектра CaF. VI. Определение интенсивностей пламенных спектров различных элементов. Исида (炎光分光分析法に關する研究. 第 4. 報ナトリウムD 線の反轉を利用する炎光光源の温度測定. 第 5 報. ツ化カルシウムの帯スペクトルについて. 第6 報.種々のスペクトル線の感度について. 石田良平), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 238—241; 241—242; 242—244 (япон.)

Сообщение III см. РЖХим, 1957, 4698

15701. Влияние хода лучей в пламенном фотометре на определение щелочных металлов. Розендаль (Strahlengang im Flammenphotometer und Beeinflussung der Alkalibestimmung. Rosendahl A.), Tonind. -Ztg., 1956, **80**, № 13—14, 223—226 (нем.)

Дан анализ причин систематич. ошибок при колич. определении Na и K в смеси окислов при возбуждении спектров в ацетилено-кислородном пламени и регистрации их на фотометре фирмы Riehm — Lange, модель II.

Одной из основных причин ошибок является пропускание фильтрами слишком широких спектральных областей и возникновение помех от спектральных линий, расположенных вблизи с аналитич. линиями. Увеличение степени монохроматичности проходящего через фильтры света достигнуто посредством изменения хода лучей в фотометре. Диафрагмами и промежуточными изображениями источника света получена бо́льшая параллельность лучей, проходящих через фильтры, и меньшее их отклонение от оптич. оси. В результате ошибки в определении K и Na значительно снижены.
И. Демиденкова

15702. Мешающее влияние бария при пламеннофотометрическом определении натрия, калия и кальция. Рамирес-Муньос, Бурриель-Марти (Efectos interferenciales del bario en las determinaciones de sodio, potasio y calcio por fotometria de llama. Ramirez-Muñoz J., Burriel-Martì F.), An. Real soc. esp. fis. y quìm., 1956, B52, № 3, 169—176 (исп.; рез. англ.)

Для устранения погрешностей, вызываемых присутствием Ba, при пламеннофотометрич. определении Na, K и Ca рекомендуется добавлять к эталонным и исследуемым р-рам одинаковое кол-во Ba (в форме $(CH_3COO)_2Ba$, 0,1 н. р-р.). Метод применим для определения Na, K и Ca в почвенных вытяжках, полученных при обработке почвы р-ром $(CH_3COO)_2Ba$. Т. Леви

15703. Определение никеля, кобальта, хрома и марганца методом пламенной фотометрии. Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос, Асунсьон-Омаррементерия (Determinaciones de niquel, cobalto cromo y manganeso por fotometria de llama. Burriel Marti F., Ramìrez Muñoz J., Asunción Omarrementerìa M. C.), An. Real soc. esp. fis. y quìm., 1956, B52, № 4, 221—236 (исп.; рез. англ.)

Изучены эксперим. условия определения Ni, Co, Cr и Mn и помехи, имеющие место при анализе двойных и тройных систем из определяемых элементов и Fe. Измерения для Ni, Co, Cr и Mn рекомендуется вести соответственно при 352,5, 353,0, 425,1 и 403,3 *мμ*. При pM > pD—2 (где pM = — lg конц-ии определяемого элемента, в *г/мл*, pD = — lg суммарной конц-ии определяемых элементов) погрешность определения ± 1%. Для Co погрешность определения составляет ± 1% при pCo = 3. При анализе бинарных и тройных систем следует вводить поправки и пользоваться эталонами, содержащими элементы, присутствующие в пробе; описан способ исключения помех со стороны Cr при анализе системы Cr — Co. Т. Леви

15704. Определение обмениваемых катионов почвы при помощи пламенного спектрофотометра Бекмана. Шуаньер (Dosage des cations echangeables du sol par le spectrophotomètre à flamme Beckman. Choiniere L.), Canad. J. Agric. Sci., 1956, 36, № 3, 203—204 (франц.)

Описан способ устранения засорения горелки пламенного спектрофотометра Бекмана (модель DU) при непосредственном определении обмениваемых катионов почвы. Навеску почвы (25г размер зерен 2 *мм*) экстрагируют 1 н. р-ром CH_3COONH_4 (pH 7) и вытяжку разбавляют до 250 *мл*. Полученный р-р разбавляют в отношении 1 : 1 водой (трижды перегнанный), содержащей 10% C_2H_5OH и 0,5% триэтаноламина. В качестве р-ров эталонов применяют смеси 1н. р-ра CH_3COONH_4 со спирт. р-ром, содержащие Ca, Mg, K и Na. Отсчет «100» спектрофотометра соответствует 12 γ/*мл* Na, 48 γ/*мл* K, 120 γ/*мл* Mg и 300 γ/*мл* Ca. При описанном способе работы одна и та же горелка была использована для 6000 анализов без признаков засорения. Т. Леви

15705. Применение метода спектрометрии в инфракрасной области в количественном анализе. Ги (Applications analytiques quantitatives de la spectrophotométrie infrarouge. Guy Jean) Techn. pharmac., 1956, 3, № 1 (франц.)

Обзор преимуществ и недостатков метода спектрометрии в ИК-области и примеров использования этого метода в фармацевтич. пром-сти. Библ. 5 назв.
М. Леви

15706. Определение небольших количеств окиси дейтерия в воде методом инфракрасной спектроскопии. Берглунд-Ларссон (Determination of small amounts of deuterium oxide in water by infra-red spectroscopy. Berglund-Larsson Ulla), Acta chem. scand., 1956, 10, № 4, 701—703 (англ.)

Предложен метод определения небольших кол-в D_2O в воде по ИК-полосе поглощения 3,98 μ, относящейся к молекуле HOD. Анализ проводят на спектрометре Перкина-Эльмера, модель 112, с призмой из NaCl и щелью 0,050 *мм*. Применена кювета с окнами из CaF_2 при толщине слоя 0,05 *мм*. Эталоны готовят из дейтерированной воды с 99,84% D_2O ($d_4^{20} = 1{,}10521$) и обычной дистиллированной. При работе соблюдают предосторожности для предотвращения обмена дейтерия между образцом и влагою воздуха. Прямолинейный градуировочный график получен методом наименьших квадратов. Из-за неточного определения J_0 (поглощение обычной воды) и J (поглощение образца) прямая не проходит через начало координат. Найдено ур-ние прямой: $\lg (J_0/J) = 0{,}3174\ C = 0{,}0034$, где C — конц-ия в вес. %. При анализе вносят поправку на естественную конц-ию D_2O в H_2O, равную 0,0163%. Абс. средняя ошибка метода ± 0,006% при конц-иях до 1,3% D_2O. Т. Яковлева

15707. Анализ тяжелой воды методом инфракрасной спектрометрии. Гонт (The analysis of heavy water by infra-red spectrometry. Gaunt J.), Spectrochim. acta, 1956, 8, № 2, 57—65 (англ.)

Описаны методы определения содержания D_2O в H_2O в области конц-ий 50, 3, 0,2 и 0,167%. В случае высоких конц-ий анализ проводят по полосе H_2O 1,445 μ на двухлучевом спектрометре Хильгера H800 со щелью 1,0 *мм* в стеклянной кювете толщиной 5 *мм*. Градуировочный график строят по эталонам, приготовляемым при прямом отвешивании D_2O и H_2O. Измерения ведут в термостатированном помещении. Абс. ошибка ± 0,06%. В остальных случаях применяют однолучевой спектрометр Харвелла с решеткой 9600 штрихов на 1 *мм*. Толщина слоя должна быть такой, чтобы отклонение на записывающем устройстве выходило за пределы шкалы. Наложением обратного потенциала устанавливают отклонение, равное всей шкале записывающего устройства для эталона наименьшей конц-ии. Это позволяет брать тонкие слои, что уменьшает сплошной фон, вызываемый полосой H_2O 3,6 μ. Из-за значительного температурного влияния на равновесие D и H при низких конц-иях D_2O (3—0%) градуировочную кривую строят при каждом анализе. В области конц-ии D_2O 3% анализ осуществляют по полосе HOD 3,98 μ в кювете толщиной 0,07 *мм* с окнами из синтетич. сапфира при щели 1,0 *мм*. Абс. ошибка 0,004%. Для конц-ий 0,2% условия анализа аналогичные, но толщина слоя равна 0,19 *мм*. Абс. ошибка ±0,002%. Для области естественной конц-ии D_2O, равной 0,0167% — 0,07%, ошибка равна ± 0,0008%. Продолжительность анализа 30 мин., объем пробы 3 *мл*. Т. Яковлева

15708. Аналитическое применение результатов спектрофотометрического изучения системы $Cr_2O_7^{2-}$—2 Cr^{3+} I. Изучение факторов, влияющих на определение Cr^{3+} II. Количественное определение гидразина. Капитан-Гарсия, Лачика-Гарридо (Aplicaciones analiticas espectrofotometricas del sis-

tema $Cr_2O_7^{2-}$ — $2Cr^{+++}$. I. Estudio de los factores que afectan a la determinación del Cr^{+++}. II. Determinacion cuantitativa de hidracina. C a p i t á n G a r c i a F., L a c h i c a G a r r i d o M.), An. Real. soc., esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 4, 237—250 , 251—256 (исп.; рез. англ.)

I. Изучен спектр поглощения $Cr_2(SO_4)_2$ и влияние H_2SO_4 и H_3PO_4. Кривая светопоглощения имеет 2 максимума при 590 и 420 *мμ*, минимум при 495 *мμ*. Присутствие H_2SO_4 оказывает батохромный эффект, усиливающийся при увеличении конц-ии к-ты. При конц-ии H_2SO_4 ~11 *M* кривая имеет максимум при 700 *мμ*, который соответствует зеленому изомеру $Cr_2(SO_4)_3$. Для спектрофотометрич. определения Cr^{3+} измерения светопоглощения рекомендуется вести при 590 *мμ*; конц-ия к-ты должна составлять ⩽ 6 *M* по H_2SO_4. В среде 7—9 *M* H_2SO_4 спектрофотометрируют при 600—605 *мμ*. Величина экстинкции при $\lambda_{макс}$ зависит от конц-ии H_2SO_4; в среде 2—4 *M* H_2SO_4 экстинкция постоянна. H_3PO_4 также оказывает батохромный эффект; при конц-ии H_3PO_4 0—7 *M* максимум светопоглощения наблюдается при 590—595 *мμ*. В интервале т-ры 19—50° экстинкция постоянна. Закон Бера соблюдается при 0—3000 *γ/мл*. Ca, Mg, K, Na, Mn, а также $K_2Cr_2O_7$ (0,5 н.) не мешают. Максим. погрешность определения Cr^{3+} составляет — 5,4%.

II. Для спектрофотометрич. определения N_2H_4 в качестве реактива предложен $K_2Cr_2O_7$. Установлено, что изменение конц-ии присутствующей H_2SO_4 в интервале 0,4 — 2,5 *M* не влияет на получаемые результаты. Окраска р-ра является устойчивой в течение 90 мин. с момента прибавления реактивов. В колбу емк. 50 *мл* вносят 5 *мл* ~1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$, 3 *мл* конц. H_2SO_4 и анализируемый р-р в кол-ве, соответствующем содержанию N_2H_4⩾7 *мг* (на 100 *мл*). Перемешивают, разбавляют до метки и спектрофотометрируют при 590 *мμ*. Закон Бера соблюдается при конц-ии $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$⩽ ⩽226 *мг* на 100 *мл*. Погрешность 0%, среднее отклонение ± 0,0014. Т. Леви

15709. Аналитическое применение результатов спектрофотометрического изучения системы $Cr_2O_7^{2-}$ — $2Cr^{3+}$. IV. Количественное определение перекиси водорода. V. Количественное определение перборатов. К а п и т а н - Г а р с и я, Л а ч и к а - Г а р р и д о (Aplicaciones analiticas espectrofotcmetricas del sistema $Cr_2O_7^{2-}$ — 2 Cr^{3+} IV. Determinatión cuantitativa de agua oxigenada. V. Determination cuantitativa de perboratos. C a p i t á n G a r c í a F., L a c h i c a G a r r i d o M.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 4, 257—264; 265—270 (исп.; рез. англ.)

IV. Для спектрофотометрич. определения H_2O_2 в качестве реактива предложен $K_2Cr_2O_7$; установлено, что конц-ия H_2SO_4 должна составлять 1—2,5 *M*. Окраска р-ра является устойчивой в течение 15—60 мин. с момента прибавления реактивов. В колбу емк. 50 *мл* вносят 5 *мл*~1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$, 3 *мл* конц. H_2SO_4, обмывают горлышко колбы 10—15 *мл* воды, охлаждают р-р водой, вносят анализируемый р-р в кол-ве, сооответствующем 15 *мг* H_2O_2 (на 100 *мл*), перемешивают, добавляют H_2O до метки и через 5 мин. спектрофотометрируют при 590 *мμ*. Закон Бера соблюдается при конц-ии H_2O_2 ⩽192 *мг* на 100 *мл*. Погрешность определения от 0 до +3,1%, среднее отклонение ± 0,002.

V. Для спектрофотометрич. определения перборатов в качестве реактива предложен $K_2Cr_2O_7$; установлено, что конц-ия H_2SO_4 должна составлять 1,1—2,5 *M*. Окраска р-ра устойчива в течение 60 мин. после прибавления реактивов. В колбу емк. 50 *мл* вносят 5 *мл* ~1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ и 3 *мл* конц. H_2SO_4, обмывают горлышко колбы, охлаждают водой и вносят анализируемый р-р в кол-ве, соответствующем содержанию $NaBO_3 \cdot 4H_2O$<60 *мг* (на 100 *мл* р-ра). Перемешивают, разбавляют водой до метки и спектрофотометрируют при 590 *мμ*. Закон Бера соблюдается при конц-ии $NaBO_3 \cdot 4H_2O$⩽500 *мг* на 100 *мл* р-ра. Погрешность определения от 0 до —5,6 %, среднее отклонение ±0,0015. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68799. Т. Леви

15710. Ошибки в дифференциальной спектрофотометрии, возникающие вследствие применения неравновесных растворителей. Х у н е х о, Г л е н н (Errors introduced by the use of unbalanced solvent media in differential spectrophotometric measurements. J u n e j o G. M., G l e n n A. L.), Chemistry and Industry, 1956, № 31, 813—814 (англ.)

Сущность дифференциального метода (Δε-метод) заключается в том, что одно светопоглощающее в-во (A) количественно превращается в другое светопоглощающее в-во (B) так, чтобы оставались неизменными светопоглощающие примеси (прим.). В таком случае $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_A + \varepsilon$ (прим.)$) - (\varepsilon_B + \varepsilon$ (прим.)$)$ и конц-ия A отсюда может быть легко вычислена. Указанное обстоятельство позволяет применять Δε-метод для определения светопоглощающих в-в в присутствии светопоглощающих примесей. Существенным ограничением метода является, однако, то, что очень часто превращение A в B сопровождается также и изменением примесей; чаще всего такое изменение связано с применением неравновесных р-рителей. Показано, что при анализе Δε-методом смеси фенола (A) и бензилового спирта (B) с применением в качестве р-рителя 0,01 н. H_2SO_4 и 1 н. NaOH бензиловый спирт не может рассматриваться как полностью инертная светопоглощающая примесь: его влияние увеличивается с уменьшением отношения фенол: бензоловый спирт. Р. Моторкина

15711. Автоматическое фотометрическое титрование. М а р п л, Х ь ю м (Automatic photometric titrations. M a r p l e T h o m a s L., H u m e D a v i d N.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1116—1119 (англ.)

Автоматическое фотометрич. титрование (ФТ) осуществимо при достаточно большой скорости р-ции между титрующим реактивом и определяемым в-вом. Важное значение имеет также постоянство скорости подачи титранта. Для автоматич. ФТ применен спектрофотометр Бекмана, модель B, с подключенным к его выходу логарифмич. аттенюатором, работающим на лампе 6 SK7-GT. Селектор чувствительности аттенюатора устанавливался таким образом, чтобы на шкале самописца отмечались величины светопропускания >20%. Запись светопоглощения во время ФТ осуществлялась с помощью регистрирующего потенциометра Вестона, полная цена шкалы которого составляла 5 *мв*. Стандартное отклонение при ФТ йода 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ составляет ~1%. При титровании 0,0008 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ воспроизводимость результатов ухудшается, что авторы связывают с малой скоростью р-ции окисления-восстановления при высоком разбавлении. Метод автоматич. ФТ дает хорошие результаты также при титровании р-ров хромата соляной к-той. В обоих случаях добавление титранта вызывает уменьшение светопоглощения р-ров. В эквивалентной точке на автоматически записанной кривой ФТ наблюдается значительный скачок. По данным предварительного исследования, метод можно использовать для перманганатометрич. титрования. Н. Полянский

15712. Химический анализ при помощи ультрафиолетового фильтрофотометра. II. Определение малых количеств хлор-ионов. III. Определение малых количеств циан-ионов. К а т о, С и к р а (紫外部用口光光度計による化學分析の研究. 第2報. 少量の鹽素イオンの定量. 第3報. 微量シアン化物の定量. 加藤武，新良宏

一郎），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 245—248; № 6, 885—888 (япон.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 78492.

15713. **Термохромизм — возможный источник ошибок в колориметрическом анализе. Опыты с 3,5-динитросалициловой кислотой. Ботл, Гилберт** (Thermochromism, a possible source of error in colorimetric analysis. Experiments with 3: 5-dinitrosalicylic acid. Bottle R. T., Gilbert G. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 25, 575—576 (англ.)

3,5-динитросалициловая к-та, применяемая для колориметрич. определения сахаров, проявляет явление [термохромизма] — обычная для нее желтая окраска при нагревании переходит в оранжевую, а при охлаждении — снова в желтую. Явление термохромизма вызываемое нарушением пространственного расположения функциональных групп в молекулах, является серьезным источником ошибок при колориметрич. анализе. Ошибки в колориметрич. анализе неизбежны: 1) если реактив термохромичен, 2) если продукт р-ции термохромичен и 3) если термохромичны тот и другой. В случае 1 достаточно поддерживать одинаковую т-ру исследуемого и нулевого р-ров, тогда как в случаях 2 и 3 необходимо производить все измерения при той т-ре, при которой строится калибровочная кривая. Л. Горин

15714. **Технический анализ. Стивен** (Analysis for industry. Stephen William I.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 371, 622—624 (англ.)

Обзор новых реактивов, применяемых в фотометрич. анализе. Библ. 22 назв. См. также РЖХим, 1956, 51185. Ф. Судаков

15715. **Микроопределение светопоглощения и показателя преломления растворов с сверхвысокой поглощающей способностью. Свенсон** (Bestimmung von Absorption and Brechungsindex extrem hochabsorbierender Lösungen im Mikromaßstab. Svensson Gunnar), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 645—650 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан метод измерения светопоглощения р-ров с высокой поглощающей способностью. Слой жидкости находится между плосковогнутой линзой и плоской пластиной (выпуклая сторона линзы обращена к пластинке); толщина слоя жидкости < 10 μ. Для вычисления толщины слоя t на расстоянии x от оптич. оси линзы применяют ф-лу $x^2 = t(2R - t)$, где R — радиус кривизны линзы. Измерения можно вести как в УФ-, так и в видимой области спектра. При $< 0{,}1$ *мл* анализируемого р-ра погрешность измерений меньше $\pm 1\%$. Для измерения показателей преломления пользуются интерференцией, наблюдаемой при применении описанной кюветы («ньютоновское кольцо»). Показатель преломления вычисляют по ф-ле $p\lambda = (n \cdot x^2 / R) + C$, где n — показатель преломления, x — радиус кольца, λ — длина волны источника света, R — радиус кривизны линзы, C — константа. Погрешность определения показателя преломления (при употреблении $< 0{,}01$ μ*л* р-ра) $< 0{,}005$. Т. Леви

15716. **Масс-спектрометрический анализ и возможности его применения в химических исследованиях. Мак-Лафферти** (Mass spectrometric analysis. Broad applicability to chemical research. McLafferty Fred W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 306—316 (англ.)

Описано применение масс-спектрометра с обогреваемой входной трубкой для колич. определения ряда полиизопропилбензолов, продуктов этилирования дихлорбензола, бромхлорметанов и для качеств. идентификации компонентов, присутствующих в бензольных экстрактах сточных вод, содержащих фенолы. Получены массовые спектры хлоргидрина стирола, технич. 2,3-дибромциклогексилэтилового эфира, фенокси-β-метоксифенетола, октахлор-1,3,5-гексатриена, N-*n*-толилэтиленимина, октахлор-3-метиленциклопентена, изомерных метоксипропанолов, бензилсалицилата, бензилсульфида, этилбензиланилина, никотина, 2,2'-дипиридиламина, диэтилформамида, *n*-капронитрила, теноилтрифторацетона, глицерина, тетраметилдифенилдисилоксана, $TiCl_4$ и ферроцена. Показана применимость масс-спектрометрич. метода для определения молекулярных структур (без эталонов). Т. Леви

15717. **Помехи за счет следовых компонентов, сорбирующихся или испаряющихся при масс-спектрометрии. Мейерсон** (Trace components by sorption and vaporization in mass spectrometry. Meyerson Seymour), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 317—318 (англ.)

Процессы сорбции и испарения, происходящие при введении проб в масс-спектрометр, зачастую вызывают изменение состава проб и мешают количеств. анализу. Разработан метод элюирования латунной системы подачи проб при помощи воды, десорбирующей многие органич. соединения; низкий мол. вес воды исключает ее влияние на высоту пиков десорбированных в-в. Спектр, снятый после элюирования водой, указывает на характер сорбированных в-в и отличается от исходного спектра пробы. Уменьшение высоты пиков, имевших место в исходном спектре, при снятии последующего спектра может быть использовано для обнаружения и идентификации летучих компонентов, присутствующих в следовых кол-вах. Приведены примеры определения описанным способом примесей в 2-фенил-3-метилбутане (I) и в 2-метил-бензотиофене (II). В первом из этих соединений примеси сорбировались сильнее, чем основной компонент, во втором — примеси являлись более летучими. Различие в исходном и последующем спектрах I (пики 146 и 122) объясняется наличием примесей 2-фенил-3-метил-2-бутена и 1-фенилэтанола. Различие в исходном и последующих спектрах II (пики 134, 135, 136) объясняется наличием примеси бензотиофена (мол. вес 134) и наличием тяжелых изотопов в ионах бензотиофена (пики 135 и 136). Метод снятия спектров после элюирования применен для обнаружения примеси в дистиллатах ряда аминбензолов. Т. Леви

15718. **Определение элементов, присутствующих в титане в следовых количествах, путем нейтронного активационного анализа. Бруксбанк, Леддикотт, Рейнолдс** (Determination of trace elements in titanium by neutron activation analysis. Brooksbank W. A., Jr, Leddicotte G. W., Reynolds S. A.), Analyt. Chem. 1956, **28**, № 6, 1033—1035 (англ.)

Для определения Cl, W, Si, Cu, V, Ni и Mn в металлич. Ti и его сплавах применен метод активационного анализа. Облучение вели в графитовом реакторе с потоком нейтронов 10 нейтронов на 1*см²/сек*; основной р-цией являлся захват тепловых нейтронов (n, γ). При опытах пользовались сравнительным методом (Leddicotte G. W., Reynolds S. A., Nucleonics, 1951, 8, № 3, 62). Пробы (0,1—1 *г*) и эталоны заворачивали в Al-фольгу или помещали в пробирки, закрываемые корковыми пробками, обернутыми Al-фольгой, затем помещали в камеру для облучения; при определении Cl, V, Mn, Si, W, Ni и Cu продолжительность облучения составляла соответственно 40 и 10 мин., 3, 5, 25, 5 и 16 час. При всех опытах, за исключением определения V, пользовались методом с изотопным носителем. При качеств. анализе облученный образец растворяли в смеси к-т и добавляли несколько *мг* неактивного носителя (Ag, Cu, As, Co, Zn, Mn, Fe, V, Sr и Ba). Получали осадки AgCl, Cu_2S, As_2S_3, смеси сульфидов Co, Zn и Mn, Fe_2O_3, $Y_2(C_2O_4)_3$ и смеси фосфатов Ba и Sr

и растворимую фракцию, содержащую радиоизотопы, не увлеченные носителями. Характеристики каждой фракции определяли β-счетом и γ-спектральным анализом. При колич. анализе Cl, W, Mn и Cu определяли при помощи γ-сцинтилляционного счетчика, Si и Ni — измерением β-активности при помощи Г.—М.-счетчика, V ($T_{1/2}$ 3,74 мин) в окиси титана определяли ранее описанным методом (Atomic Energy Comisson, AEC Rept., 1955, ORNL-1880, неопубл.). Облученный образец не растворяют, а вносят непосредственно в счетчик. Поправку на Al^{28} ($T_{1/2}$=2,3 мин.) определяют математически или графически. Среднее отклонение не более ±5%. Т. Леви

15719. **Применение активационного анализа с использованием сцинтилляционной спектрометрии для определения следовых примесей в германии. Моррисон, Косгров** (Activation analysis of trace impurities in germanium using scintillation spectrometry. Morrison George H., Cosgrove James F.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 320—323 (англ.)

При облучении пробы Ge потоком тепловых нейтронов ряд элементов претерпевает р-цию (*n*, γ), ведущую к образованию соответствующих радиоизотопов. Образуются радиоизотопы Ge^{71}, Ge^{75}, Ge^{77} и As^{77}, продукт распада Ge^{77}; Cl^- образует Cl^{36} и Cl^{38} и т. д. Для идентификации примесей (10^{-5} — 10^{-8} *г*) применено хим. разделение и использован γ-сцинтилляционный спектрометр, регистрирующий характеристич. энергии γ-фотонов соответствующих радиоизотопов. Описанным методом можно определить радиоизотопы, период полураспада которых ⩾4 час. и < 200 суток. При определении As следует вводить поправку на As^{77}. Кол-во обнаруженного Ga совпадало с вычисленным для продукта вторичной ядерной р-ции. Среднеквадратичная погрешность метода ~13%, чувствительность 0,001 — 1 γ. Т. Леви

15720. **Определение палладия и золота в изверженных породах методом радиоактивационного анализа. Винсент, Смейлс** (The determination of palladium and gold in igneous rocks by radioactivation analysis. Vincent E. A., Smales A. A.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **9**, № 3, 154—160 (англ.)

Метод радиоактивационного анализа (Brown H., Goldberg E. D., Science, 1949, **109**, 347; Analyt. Chem., 1950, **22**, 308), предложенный для определения Pd и Au в Fe-метеоритах, несколько модифицирован для обеспечения высокой радиохим. чистоты конечных осадков и использован для определения ⩾ 0,01 γ/*г* Pd и ⩾0,002 γ/*г* Au в изверженных породах. Метод дает весьма точные результаты и способствует изучению геохимии указанных элементов. Т. Леви

15721. **Новые методы газового анализа. Такэути** (新しいガス分析法. 武内次夫), 新しいガス分析法, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas. Ind., 1956, **20**, № 2, 20—26 (япон.)

Обзор. Библ. 19 назв.

15722. **Определение газов в металлах. Обзор методов и описание аппаратуры, изготовленной в Промышленном институте связи. Шмидт** (Analiza gazów w metalach. Przegląd metod i opis aparatury wykonanej w P. I. T. Schmidt Barbara), Prace Przemysl. Inst. telekomun., 1954, **4**, № 11, 53—67 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

Дан краткий обзор наиболее важных методов анализа газов в металлах, более подробно рассмотрены абсорбционный метод и метод вакуум-плавки. Обстоятельно описана аппаратура для анализа газов абсорбционным методом, позволяющая обнаружить 0,0001% и определить 0,01% O_2, H_2, CO_2, H_2O и N_2 с погрешностью + 5%. Библ. 21 назв. Резюме автора.

15723. **Опыты применения газоволюметрического метода в анализе катионов I и II аналитических групп. Берг Л. Г., Аношина Н. П.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР, Сер. хим. н., 1956, № 3, 49—55

Ba, Sr и Ca отделяют от Mg, K, Na и NH_4^+ осаждением карбонатов насыщ. р-ром $(NH_4)_2CO_3$. В фильтрате и промывных водах осаждают Mg^{2+} спиртовым р-ром $(NH_4)_2CO_3$ (I). Фильтрат упаривают, прокаливают для удаления NH_4^+, растворяют в HCl и вторично обрабатывают р-ром I. Осадки $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$ соединяют, высушивают при 110—140°, разлагают HCl и определяют Mg^{2+} по объему выделившегося CO_2 (состав осадков после прокаливания $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$. Можно также осаждать $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в отдельной пробе с последующим разложением при 500° по р-ции $2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O$. K и Na определяют по объему O_2, выделяющегося при разложении перхлоратов при 400°. $KClO_4$ осаждают добавлением $HClO_4$. Осадок высушивают и нагревают с MnO_2. Фильтрат осторожно выпаривают и разлагают $NaClO_4$. NH_4^+ определяют в отдельной пробе по объему NH_3, выделяющегося при нагревании р-ра с $NaNO_2$. Осадки карбонатов Ba, Sr и Ca растворяют в 17%-ной HCl, измеряя суммарный объем CO_2. Из р-ра Ba удаляют в виде $BaCrO_4$, который затем переводят в $BaCO_3$ нагреванием с насыщ. р-ром $NaNO_3$ и разлагают HCl. Фильтрат насыщают $(NH)_2SO_4$, отфильтровывают $SrSO_4$, а в р-ре Ca осаждают в виде $CaCO_3$ и определяют по объему CO_2. Sr определяют по разности или переводят $SrSO_4$ в $SrCO_3$. Н. Чудинова

15724. **Применение диаграмм чувствительности. II. Полуколичественное определение примесей в буре. Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос Эскобар-Годой. III. Полуколичественное определение сульфатов в веществах типа первичных стандартов. Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос, Рексач-де-Лисардуй** (Aplicaciones de los diagramas de sensibilidad. II. Determinación semicuantitativa de impurezas en bórax. Burriel-Martì F., Ramirez-Muñoz J., Escobar-Godoy R. III. Determinaciónes semicuantitativas de sulfatos en sustancias tipo primario. Burriel-Martí F., Ramírez-Muñoz T., Rexach M. de Lizarduy M. L.), An. Real soc. esp. fís. y. quím., 1956, **B52**, № 6, 417—434; 435—446 (исп.; рез. англ.)

II. Билогарифмические диаграммы чувствительности можно превратить в кривые, построенные в системе координат разбавление — конц-ия; полученные кривые используют для определения примесей в хим. продуктах. Для определения предельной чувствительности р-ции проводят опыты с различными ступенями разбавления, для чего пользуются исходным анализируемым р-ром. Пользуясь полученными результатами и вышеуказанными кривыми, вычисляют конц-ию примеси в хим. продукте. Описано полуколич. определение Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} и Cl^- в буре и практич. метод превращения диаграмм чувствительности в кривые разбавление—конц-ия. Описанный метод применим при анализе аналитич. реактивов.

III. Пользуясь описанным ранее полуколич. методом, автор осуществил определение примесей SO_4^{2-} в буре, йодате калия и бромате калия. Обсуждено применение диаграмм чувствительности для качеств. обнаружения SO_4^{2-} в присутствии $Na_2B_4O_7$ и KCl и превращение этих диаграмм в кривые зависимости между разбавлением и конц-ней для определения указанной примеси. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 1043. Т. Леви

15725 К. Курс аналитической химии. Уагнер, Халл, Маркл (Advanced analytical chemistry. Wagner Walter, Hull Clarence J., Markle Gerald E. New York, Reinhold, London, Chapman and Hall, 1956, 282 pp., ill., 48 sh.) (англ.)

15726 К. Введение в количественный анализ. Новое издание. Олсон, Кох, Пиментел (Introductory quantitative chemistry. New ed. Olson Axel R., Koch Charles W., Pimentel George C. San Francisco, Freeman; London, Bailey and Swinfen, 1956, x. 470 pp., ill., 42 sh. 6d. (англ.)

15727 К. Люминесцентный анализ в фильтрованном ультрафиолетовом свете. Пособие по работе с люминесцентными лампами. Изд. 6-е, доп. Данкворт, Эйзенбранд (Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit d. Analysen-Lampen. 6. erw. Aufl. Danckwortt P. W., Eisenbrand J., Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1956, VIII, 328 S., 24.—DM) (нем.)

См. также: Спектральный анализ 14404, 14439, 14875. Хроматография 14977. Радиоизотопы 14580; 4539Бх. Др. вопр. 14297, 14303, 14315, 14604, 14674, 16963

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев*, *Ф. П. Судаков*

15728. Определение лития в литиевых слюдах с помощью пламенного фотометра. Ветейшка, Хампль (Stanoveni lithia v lithiových Slídách pomocí plamenného fotometru. Vetejška Karel, Hampl Vladimír), Hutnické listy, 1956, 11, № 8, 487—489 (чеш.)

Определение производят с помощью пламенного фотометра Перкина-Эльмера (модель 52 А). 0,5 *г* хорошо растертой пробы литиевой слюды выпаривают дважды в Pt тигле с несколькими каплями конц. H_2SO_4 и 10—15 *мл* HF. Влажный остаток экстрагируют водой и ионы SO_4^{2-} осаждают насыщ. р-ром $BaCl_2$. Избыток ионов Ba^{2+} удаляют после добавления аммиака карбонатом NH_4^+. Осадок отфильтровывают, промывают водой, а фильтрат доводят водой до 100 *мл*. Р-р через распылитель вводят в ацетилено-воздушное пламя горелки. Применяют фотоэлемент № 918 и стандартный р-р (5 *мл* 2%-ного р-ра LiCl разбавляют водой до 100 *мл*). Калибровочную кривую строят из показаний р-ров, содержащих в 100 *мл* 5,4, 3, 2, 1, 0, 75, 0,50 и 0,25 *мл* указанного стандартного р-ра. Результаты, полученные при разложении слюды по методам Берцелиуса и Смита, почти совпадают, но первый метод более быстрый. Для сравнения приведены результаты весового и фотометрич. определений Li; разница составляет до ±0,02%. Н. Туркевич

15729. Метод определения металлического натрия. Окада, Ватанабэ, Омотэ (金屬ソーダの分析法. 岡田辰三, 邊渡信淳, 表雄一), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, 1956, 9, март, 34—35 (япон.)

Метод основан на измерении кол-ва H_2, выделяющегося при взаимодействии металлич. натрия со спиртами. Ф. Судаков

15730. Спектральное определение натрия в едком кали. Угнячев Н. Я., Тютюнникова Т. И., Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 113—116

Для определения Na в пределах 0,005—2% р-ры проб и эталонов вносят в отверстие нижнего, еще не остывшего после обжига угольного электрода. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока с медным верхним электродом при промежутке 1,5 *мм* и силе тока 4 *а*. Съемку спектров производят на среднем спектрографе на пластинках «изоорто» чувствительностью 22 ед. ГОСТ при экспозиции 20 сек. Аналитич. линии: Na 3302,3—Cu 3307,9 A. Графики строят в координатах ΔS, $\lg C$. Навески проб KOH растворяют, нейтрализуют HCl и переносят в мерную колбу. Ошибка анализа ±10%. Для определения Na в пределах 0,4—8% капли р-ра наносят на охлажденный плоский конец угольного электрода. Аналитич. линии: Na 3302,3—K3446,7 A. Ошибка анализа ±5%. Г. Кибисов

15731. Спектральное определение натрия в содо-поташной смеси и углекислого натрия в поташе. Угнячев Н. Я. Тютюнникова Т. И., Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 117—119

Для определения Na в пределах 1—10% наносят по 2 капли р-ров проб или эталонов на нижний угольный, охлажденный после обжига электрод. Спектр возбуждают в разряде дуги переменного тока с медным верхним электродом при промежутке 1,5 *мм* и силе тока 5*а*. Спектры регистрируют на среднем спектрографе на пластинках «изоорто» чувствительностью 22 ед. ГОСТ при экспозиции 30 сек. Графики строят в координатах ΔS, $\lg C$. Аналитич. линии: Na 3302,3—K3446,7 A. Навески проб растворяют в воде, нейтрализуют HCl и переносят в мерные колбы. Достигнута удовлетворительная воспроизводимость результатов анализа. Г. Кибисов

15732. Отделение рубидия от цезия методом хроматографии на целлюлозе. Избирательное извлечение Cs^{137} из смеси продуктов деления. Фуарж, Дёйкартс (Separation Rb—Cs par chromatographie sur cellulose. Extraction sélective du ^{137}Cs de fission. Fouarge J., Duyckaerts G.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 6, 527—537 (франц.; рез. нем., англ.)

Разделение микрограммовых кол-в Rb и Cs осуществляют методом хроматографии на бумаге ватман № 1, используя в качестве элюента насыщ. р-р фенола в 2н. HCl. Хроматограммы проявляют р-ром кобальтинитрита. Р-р фенола в 2 н. HCl использован также для отделения $\leqslant 50\gamma$ CsCl от ∼ 10 *мг* RbCl. В этом случае разделение осуществляют на колонке диам. 1 *см*, наполненной слоем порошка целлюлозы ватман В высотой 8 *см*. Метод можно использовать для получения RbCl, не содержащего CsCl, а также для очистки активированного RbCl. Для выделения Cs^{137} из смеси осколков в колонку с целлюлозой, промытую элюентом, вводят каплю азотнокислого р-ра облученного урана, а затем снова пропускают насыщ. р-р фенола в 2 н. HCl. В первых же фракциях элюата, помимо Cs^{137}, содержится Nb^{95} и Zr^{95}. Если введению препарата урана предшествует обработка колонки несколькими каплями H_2O_2, то получается значительно более чистый Cs^{137}. Однако и в этом случае пику Cs^{137} на хроматограмме предшествует еще один небольшой максимум, природа которого не идентифицирована. В качестве элюента при выделении Cs из смеси с другими осколками также используют насыщ. р-р фенола в 2н. HCl. Предварительная обработка перекисью водорода места нанесения капли уранового р-ра уменьшает степень загрязненности Cs^{137} активным цирконием. Приемлемым элюентом является также насыщ. водн. р-р фенола, при использовании которого Cs элюируется быстрее всех других осколков даже без предварительной обработки бумаги H_2O_2 или $(NH_4)_2S$. Н. Полянский

15733. Синтез и использование новых аналитических реактивов на калий. III. Тиогексил. IV. Тетранитроакридон. V. 2,4-динитронафтсультам. Тоэй (カリウムに對する新しい分析試劑の合成とその效用. 第 3報. thio-hexyl について. 第 4 報. テトラニトロアクリドン

について．第 5 報．2,4- ジニトロナフトスルタム．桐榮恭二），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 10, 1083—1085, 1085—1088; 1956, **77**, № 5, 670—673 (япон.)

Сообщение II см. РЖХим., 1956, 39823.

15734. **Исследование в области неорганического анализа. III. Определение ионов калия. Масико, Канродзи** (鑛泉分析の研究．第 3 報．カリウムイオンの定量に就いて．益子安，甘露寺泰雄）．藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 689—693 (япон. рез. англ.)

При пламеннофотометрич. исследовании минер. воды найдено, что присутствие PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Na^+ ослабляет или усиливает интенсивности линии K^+ при 768 *мμ*. Для определения K^+ минеральную воду обрабатывают амберлитом IRA-410 (в Cl-форме), доводят содержание Na^+ в пробе до определенного уровня (500 γ) и фотометрируют с использованием стандартных р-ров K^+. Остальные компоненты воды, такие, как Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, определению K^+ не мешают. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 8425. Резюме авторов

15735. **Объемно-йодатометрический метод определения малого количества меди. Багбанлы И. Л.,** Мэрузэлэр АзэрбССР элмлэр Акад. Докл. АН АзербССР, 1956, 12, № 9, 639—642 (рез. азерб.)

Описан йодатометрич. метод определения малых кол-в Cu, основанный на р-ции окисления SCN^- и Cu^+ в составе $Cu[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$ с помощью KJO_3 в среде HCl. Метод применен для определения Cu в стали. Навеску стали разлагают при нагревании на водяной бане 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), р-р фильтруют, выпаривают до 10*мл*, прибавляют 10 *мл* свежеприготовленного 2,5%-ного р-ра соли Рейнеке и оставляют на водяной бане до полного свертывания осадка и просветления р-ра (15 мин.) Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают теплой водой и разлагают 5%-ным р-ром NaOH. Р-р подкисляют HCl и титруют р-ром KJO_3 до обесцвечивания бензольного слоя. Описанным методом с достаточной точностью определяют до 0,008 *мг* Cu в присутствии ряда катионов. Продолжительность определения ⩽1 час. Р. Моторкина

15736. **Йодометрический метод определения меди. Часть I. Кемп, Роуэр** (The iodometric determination of copper. Part I. Kemp D. M., Rohwer E. F. C. H.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, **9**, № 1, 23—29 (англ.; рез. африк.)

Способ йодометрич. определения Cu основан на р-ции между Cu^{2+} и J^-. К смеси, содержащей 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ, 10 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 12 *г* $(NH_4)_2SO_4$, добавляют из бюретки анализируемый р-р $CuSO_4$ с конц-ией ⩽0,05—0,1 н. порциями по 3—10 *мл*. Выделяющийся J_2 почти полностью восстанавливается стандартным р-ром $Na_2S_2O_3$, добавляемым из второй бюретки. После внесения в титруемую смесь ∼10 *мл* р-раCu^{2+} приливают в качестве катализатора 20 *мл* 1%-ного р-ра KSCN и после добавления > 20 *мл* р-ра из каждой бюретки приливают 2 *мл* 1%-ного р-ра крахмала и титруют до конечной точки. В тех случаях, когда р-р перетитрован, добавляют эквивалентное кол-во р-ра из другой бюретки. Средние отклонения отдельных титрований ⩽0,04%. Б. Товбин

15737. **Фотометрическое определение меди экстрагированием в виде диэтилдитиокарбамата. Помехи и их устранение. Классен, Бастингс** (The photometric determination of copper by extraction as the diethyldithiocarbamate. Interferences and their elimination. Claassen A., Bastings L., Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 1, 30—38 (англ.)

Изучено влияние различных элементов при фотометрич. определении Cu экстрагированием его диэтилдитиокарбаматного комплекса из цитратного р-ра хлороформом (метод I) и р-ром диэтилдитиокарбамата Pb в $CHCl_3$ (метод II). При определении Cu по методу I не мешают (100 *мг*): щел. металлы, Al, As (3+), As(5+), B (в виде боратов), Ba, Be, Ca, Cd, Ce (3+), Cr(3+), Ga, Ge, In, La, Mg, Mo (6+), Pb, Sb (5+), Se (4+), Se (6+), Sc, Sn (4+), Sr, Te (6+), Th, Ti, U (6+), V (5+), W (6+), Y, Zn и Zr; применение комплексона III устраняет также влияние Fe (3+) и Mn (2+) (1—5 *мг*), Ni и Co (10 *мг*); мешают: Hg(2+), Ag, Au, Pt (4+), Os(4+), Pd (2+), Sb (3+), Te (4+), Tl (3+) и Bi (образуют аналогичные комплексы, в различной степени экстрагирующиеся хлороформом), причем влияние Hg (2+), Ag, Pd, Sb(3+), Te (4+) и Tl (3+) можно устранить простыми способами. При определении Cu по методу II не мешают Au, Pd, Pt, Os (4+) (25 *мг*), Te (4+), Te(6+), Tl (1+), Sb(3+), Sb(5+) (100 *мг*) и Co, Ni, Fe (3+), Mn (1 *г*); мешают Ag, Tl (3+), Bi и Hg (2+), причем влияние Ag, Tl (3+) и Bi легко устраняется. Изучены также влияние pH среды на экстракцию и устойчивость диэтилдитиокарбаматных комплексов различных металлов. Р. Моторкина

15738. **Определение следов тяжелых металлов в присутствии значительных количеств цинка и кадмия. I. Замечания к определению меди при помощи диэтилдитиокарбамата свинца. Вальха** (Stanovení stop těžkých kovů za přítomnosti značných množství zinečnatých a kademnatých iontů (I). Poznámka ke stanovení mědi diethyldithiokarbaminanem olovnatým. Valcha Jiří), Chem. zvesti, 1956, 10, № 6, 369—374 (чеш.; рез русс., нем.)

Фотометрич. метод определения Cu^{2+} при помощи диэтилдитиокарбамата Pb (Šedivec V., Vašák. V., Chem. listy, 1951, 45, 435) применен для определения следовых кол-в Cu^{2+} в р-рах солей Zn и Cd и для анализа воды высокой степени чистоты. При применении фильтров S-47 и S-42 зависимость между конц-ией Cu^{2+} в интервале 0—20 γ на 100 *мл* р-ра и экстинкцией является линейной (измерения вели на фотоколориметре Пульфриха с 50-*мм* кюветой). Для определения ∼1 γ/*л* Cu^{2+} в воде к 1 *л* анализируемой воды добавляют 25 *мл* $CHCl_3$, встряхивают, через 15 мин. добавляют к водн. фазе хлороформный р-р диэтилдитиокарбамата Pb и встряхивают 2 мин. Затем хлороформный слой фильтруют через сухой фильтр и фотометрируют с фильтром S-47. В описанных условиях определяют 0,4 γ/*л* Cu^{2+} (pD = 9,4). Т. Леви

15739. **Химический и биологический методы определения меди в почве. Хенриксен** (Chemical and biological determination of copper in soil. Henriksen Aage), Nature, 1956, **178**, № 4531, 499—500 (англ.)

Разработан простой и надежный метод определения гаммовых кол-в Cu в почве, основанный на выщелачивании ее из почвы этилендиаминтетраацетатным р-ром и последующем спектрофотометрич. определении в виде диэтилдитиокарбаматного комплекса. 10 *г* воздушно-сухой почвы встряхивают в течение 1 часа с 100 *мл* 0,02 *M* этилендиаминтетраацетатного р-ра, через 1 час суспензию фильтруют и аликвотную порцию фильтрата (∼50 *мл*) отбирают в делительную воронку емк. 150 *мл*. Прибавляют ∼10 *мл* 1 *M* цитрата NH_4^+, энергично встряхивают, прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра диэтилдитиокарбамата и 15 *мл* CCl_4, энергично встряхивают в течение 2 мин. и после расслоения жидкости спускают органич. фазу в мерную колбу или прямо в фотометрич. кювету. Светопоглощение р-ра измеряют на спектрофотометре Бекмана (модель DU) при 440 *мμ* Содержание Cu в анализируемых пробах колебалось в пределах 0,2—33,5γ. Полученные результаты сходятся с результатами биологич. метода. Р. Моторкина

15740. **Новый метод весового и титриметрического определения серебра. Спаку, Пиртя** (O nouă

metodă pentru dozarea gravimetrică şi volumetrică a argintului. Spacu P., Pirtea Th. I.), Rev. chim., 1956, **7**, № 8, 481—483 (рум.; рез. русс., нем.)

При добавлении р-ра нитропруссида натрия (I) к р-рам солей Ag в нейтр. или слабокислой среде образуется бело-кремовый труднорастворимый осадок, не чувствительный к свету. Осаждение производят ~0,1 н. р-ром I при комнатной т-ре. Для коагуляции осадка прибавляют 1—2 *г* твердого NH_4NO_3. Осадок при помощи 3%-ного р-ра NH_4NO_3 переносят в фильтрующий тигель № 3, отфильтровывают, промывают водой, спиртом и эфиром, сушат в вакуумном эксикаторе и взвешивают в виде $Ag_2[Fe(CN)_5(NO)]$. Zn^{2+} и Pb^{2+} не осаждаются I и определению не мешают (рекомендуется нагревать р-ры до 50—60° в присутствии Zn и Pb). После отделения Ag в той же пробе определяют Pb в виде $PbCrO_4$ и Zn—в виде $Zn(C_5H_5N)_2(CNS)_2$. I применяют также для титриметрич. определения Ag. Определенный объем 0,1 н. I титруют анализируемым р-ром в присутствии 0,5%-ного водн. р-ра эозина в качестве адсорбционного индикатора. В эквивалентной точке осадок $Ag_2[Fe_2(CN_5)(NO)]$ коагулирует и окрашивается вследствие адсорбции эозина в красный цвет. Б. Маноле

15741. Повышение специфичности дитизонового метода определения серебра с помощью комплексона III. **Горюшина В. Г., Гайлис Е. Я.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 905—907

Изучена возможность использования маскирующего действия комплексона III при определении Ag методом экстракционного титрования дитизоном. Установлено, что введение в титруемый р-р комплексона III (при pH 4,7) устраняет влияние больших кол-в Cu, Bi и Pb. Отношение этих металлов к Ag может достигать 100 000 : 1. Предварительным кипячением р-ра достигается также устранение влияния Au, которое в этих условиях восстанавливается комплексоном III до металла. Р. Моторкина

15742. Усовершенствование спектрофотометрических методов определения магния и аммония (применение полиакрилата натрия). **Мелик** (Improvements in the colorimetric magnesium and ammonium methods with sodium polyacrylate. Mehlich A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39**, № 2, 518—523 (англ.)

При определении Mg в виде окрашенного лака с тиазолом желтым и NH_4^+ при помощи реактива Несслера в качестве стабилизатора предложен полиакрилат Na (I), дающий значительно лучшие результаты, чем крахмал, различные типы камеди и поливиниловый спирт. I использован при определении Mg в почвах и растениях и NH_4^+ в почвах. К р-ру, содержащему 1—12 γ/*мл* Mg^{2+}, прибавляют 2 *мл* р-ра сравнения (к р-ру 2 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 1 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,5 *г* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в воде добавляют 100 *мл* триэтаноламина и разбавляют до 1 *л*), 1—4 *мл* реактива (в зависимости от содержания Mg^{2+}) (0,15 *г* тиазола желтого и 1 *г* I в 1 *л* р-ра), 1—4 *мл* 8%-ного р-ра NaOH и спектрофотометрируют при 540 *мμ* через 1—8 час. Оптич. плотность р-ра не меняется в течение 22 час. Присутствие Mn, Fe, P и Cu не мешает, помехи за счет Al устранить комплексометрич. способом не удалось. К 5 *мл* р-ра, содержащего NH_4^+, добавляют 8 *мл* воды, 10 *мл* р-ра тартрата, содержащего I (50 *г* $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ и 1 *г* I в 1 *л*) и 2 *мл* конц. реактива Несслера. Спектрофотометрируют при 410 *мμ* через 25 мин. Т. Леви

15743. Новый и точный экспресс-метод весового определения бериллия. **Пиртя** (Metodă nouă, rapidă şi precisă, pentru dozarea gravimetrică a beriliului. Pirtea Th. I.). Rev. chim., 1956, **7**, № 7, 427—429 (рум.; рез. русс., нем.)

При добавлении конц. р-ра $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (I) к р-ру углекислого комплекса Be выпадает желтый кристаллич. осадок нового, устойчивого комплексного соединения $[Be_2(CO_3)_2 \cdot (OH)_3(H_2O)_2][Co(NH_3)_6] \cdot 3H_2O$. Осадок хорошо отфильтровывается и промывается и практически нерастворим в I. При определении Be осадок через 5—10 мин. отфильтровывают через фильтрующий тигель № 3, промывают последовательно разб. р-ром I (2 *г* I на 1 *л* H_2O), р-ром, содержащим 60 *мл* спирта, 40 *мл* H_2O и 1 *мл* 2%-ного р-ра I, спиртом и эфиром, сушат в вакуумном эксикаторе 10—15 мин. и взвешивают. Коэфф. пересчета на Be равен 0,0410. Fe мешает определению и поэтому его предварительно связывают в виннокислый комплекс с помощью сегнетовой соли (1—2 *г*); при кипячении с аммиаком ионы Be^{2+} высвобождаются из виннокислого комплекса и образуют гидрат окиси Be, в то время как Fe остается в р-ре. Б. Маноле

15744. Аналитическая химия бериллия. III. Новый метод осаждения дигидрата оксихинолината бериллия. IV. Определение бериллия с помощью оксихинолина. V. Отделение и определение бериллия в присутствии алюминия и других металлов с помощью оксихинолина. **Мотодзима** (ベリリウムの分析化學的研究.第 3 報.ベリリウム.オキシン鹽の新生成法ならびにその組成.第 4 報. オキシンによるベリリウムの定量分析.その 1.重量分析.第 5 報.オキシンによるベリリウムのアルミニウム等よりの分 離ならびに 定量本島健次),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 1, 95—102 (япон.)

Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 1217

15745. Фотометрическое определение малых количеств бериллия в алюминиевых сплавах. **Адамович Л. П., Юцис Б. В.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 4, 523—526

Разработан метод фотометрич. определения малых кол-в Be в Al-сплавах с применением в качестве реактива «торона» (бензол-2-арсоновая-1-(1-*азо*-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота). Навеску сплава (5 *г*) растворяют в HCl, Al удаляют методом Хавенса (Havens F., Z. anorg. allg. chem., 1898, **16**, 15), Cu и Zn электролитич. методом и р-р разбавляют до 100 *мл*. Отбирают 5 *мл* полученного р-ра, добавляют 5 капель индигокармина (0,5%-ный р-р в 50%-ном C_2H_5OH) и титруют 1 н. р-ром HCl до окраски, идентичной той, которая наблюдается у 5 *мл* буферного р-ра (pH 12,4; 7 об. ч. 0,1 н NaOH и 3 об. ч. р-ра 12,404 *г* H_3BO_3 в 1 *л* 0,1 н. NaOH) с 5 каплями того же индикатора. Затем в пикнометр емк. 10 *мл* отбирают 5 *мл* испытуемого р-ра, добавляют замеченное при титровании кол-во HCl, доводят до метки буферным р-ром, отбирают 3 *мл* полученного р-ра в стаканчик, приливают 4 *мл* буферного р-ра и 3 *мл* р-ра торона (0,0426 *г* в 100 *мл* H_2O) и фотоколориметрируют, применяя зеленый светофильтр, 20-*мм* кювету и р-р из 7 *мл* буферной смеси и 3 *мл* торона в качестве р-ра сравнения. Метод проверен на «синтетич. сплаве» с содержанием Be 0,005%. Максим. относительная ошибка 17%. Р. Моторкина

15746. Исследование в области химического анализа. I. Одновременное определение щелочноземельных металлов методом измерения реакционного объема. **Осава** (示差分析法研究(第1報)反應容積の變化によるアルカリ土類金屬の非分離同時定量. 大澤俊行),山形大學紀要(工學), Ямагата дайгаку киё (когаку), Bull. Yamagata Univ. (Engineering), 1956, 4, № 1, 161—168 (япон., рез. англ.)

Если несколько хим. соединений, имеющих различную растворимость, осаждаются из одного и того же р-ра одним и тем же осадителем, то существует определенная зависимость между суммарным кол-вом осадка и объемом р-ра, из которого происходит осаждение (реакционный объем). Графич. выражением этой зависимости будет кривая, имеющая точки перегиба, число

которых определяется числом хим. соединений. Кол-во каждого соединения можно определять на графике продолжением прямых от соответствующих точек перегиба до пересечения линии координат с нулевым значением реакционного объема. Указанным методом определено 50 *мг* Ca с ошибкой 0,4%, 7 *мг* Ba и 3 *мг* Sr с ошибкой 10% при реакционном объеме ~ 1000 *мл*. Пересыщение р-ра, которое может являться источником ошибок, наблюдается лишь в случае присутствия в р-ре одного иона и не наблюдается, если в р-ре совместно присутствуют несколько ионов. При проведении осаждения из солянокислого р-ра (~0,07 н.) не наблюдается также и явления соосаждения, и осадки всегда чистые и легко отфильтровываются. Л. Горин

15747. **Определение малых количеств кальция, магния, бария и сульфата с применением фталеина пурпурового.** Мак-Каллум (Analysis for small amounts of calcium, magnesium, barium, and sulphate using phthalein purple. McCallum J. R.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 7, 921—925 (англ.)

При комплексометрич. определении SO_4^{2-} (Munger J. R. и др. Analyt. Chem., 1950, 22, 1455) и щел.-зем. металлов в золах пульпы и бумажной массы в качестве индикатора применен фталеин пурпуровый. Образец пульпы или бумаги озоляют, золу переносят в Pt-тигель или чашку, взвешивают, растворяют в 10 *мл* теплой HCl (1 : 1), фильтруют через бумагу ватман № 42 в мерную колбу емк. 100 *мл*, фильтр промывают 3—4 раза небольшими порциями теплой HCl (1 : 1), а затем дистилл. H_2O, охлаждают и разбавляют H_2O до метки. Аликвотную порцию (20 *мл*) р-ра переводят в стакан, выпаривают досуха под ИК-лампой для удаления HCl, остаток растворяют в 2—3 каплях теплой HCl (1 : 1) и разбавляют 5 *мл* дистилл. H_2O. Р-р пропускают через колонку с амберлитом IR-120 в H-форме (диам. 2 *см*, длина 25 *см*) со скоростью 5 *мл/мин*, колонку промывают 50 *мл* дистилл. H_2O, элюат с промывными водами собирают в колбе емк. 250 *мл* (общий объем р-ра 175 *мл*), нагревают до кипения, обрабатывают избытком титрованного 0,05 н. $BaCl_2$, р-р с осадком упаривают до 50 *мл*, оставляют на 1—2 часа при ~60° и охлаждают до комнатной т-ры. Охлажденную пробу нейтрализуют р-ром NaOH по метиловому красному, прибавляют равный объем абс. C_2H_5OH (свободного от SO_4^{2-} и щел.-зем. элементов), 5 *мл* конц. NH_4OH и 5—7 капель индикаторной смеси (0,1 *г* фталеина пурпурового, 0,005 *г* метилового красного и 0,05 *г* дианилового зеленого в 100 *мл* р-ра) и титруют из микробюретки этилендиаминтетраацетатным р-ром до перехода окраски р-ра от темносиней через синевато-зеленую до желто-зеленой. Для определения щел.-зем. элементов кислый р-р, не содержащий аммонийных солей, нейтрализуют р-ром NaOH по метиловому красному, подщелачивают 5 *мл* конц. NH_4OH (на 100 *мл* р-ра), прибавляют 5—7 капель индикаторной смеси и титруют этилендиаминтетраацетатным р-ром до перехода окраски р-ра от светло-пурпурной до бледно-розовой или бесцветной. Переход окраски индикатора весьма четкий как при определении SO_4^{2-}, так и при определении щел.-зем. элементов. Точность метода высокая (приводятся данные). Р. Моторкина

15748. **Фотометрическое определение кальция и магния.** Исибаси, Сигэмацу (分析化學. カルシウム，マグネシウムの比色分析.石橋雅義,重松恒信)，化學, Кагаку, 1956 11, № 7, 6—8 (япон.)

Обзор за 1955, г. Библ. 15 назв.

15749. **Определение кальция в кристаллах галогенидов щелочных металлов.** Уотсон, Скотт (Determination of calcium in alkali halide crystals. Watson L. Richard, Scott Allen B.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 619—620 (англ.)

Для определения весьма малых кол-в Ca в кристаллах KCl разработан спектрофотометрич. метод с применением мурексида в качестве реактива. Кристаллы KCl, взятые в таком кол-ве, чтобы конечная конц-ия Ca в р-ре составляла 2 *мг* в 1 *л*, растворяют в 25 *мл* H_2O, прибавляют р-р мурексида (I) (160 *мг* I в 1 *л*, р-р стабилизирован NaOH, pH 11) в таком кол-ве, чтобы создать конц-ию его в р-ре 16 *мг/л*, доводят конц-ию KCl до 25 *г/л* и спектрофотометрируют на спектрофотометре Бекмана (Модель B) при 505 *мμ*, применяя в качестве нулевого р-ра р-р, содержащий те же реактивы без Ca. Кол-во Ca находят по калибровочной кривой, построенной с помощью стандартных р-ров, содержащих 0—2 *мг* Ca в 1 *л*. Воспроизводимость определений по 4 калибровочным кривым составляла 15% при конц-ии Ca $1{,}3 \cdot 10^{17}$ ионов в 1 *мл* р-ра KCl и ~5% при конц-ии Ca $5 \cdot 10^{17}$ ионов в 1 *мл* р-ра KCl. Присутствие KCl в р-ре приводит к уменьшению максимума светопоглощения и к смещению его в сторону длинных волн, присутствие ~25 *г* в 1 *л* делает метод непригодным для определения Ca. Мурексид поглощает в той же области спектра, что и комплекс; максим. разница между поглощением мурексида и комплекса наблюдается при 505 *мμ*. Р. Моторкина

15750. **Анализ металлического титана. 2. Определение магния.** Хасимото, Като (金属チタニウムの分析法の研究. 第2報.マグネシウムの定量法について. 橋本龜雄, 加藤栄)，日本金属學會誌，Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, 20, № 4, 216—220 (япон.; рез. англ.)

Для отделения Mg от Ti забуференный ацетатным буферным р-ром (pH 3—6) р-р Ti, содержащий небольшие кол-ва Mg, кипятят с $Na_2S_2O_3$ (Ti в этих условиях количественно осаждается, Mg остается в р-ре.) Для определения Mg используют фотометрич. методы (оксихинолин—Fe^{2+}, оксихинолин — диазотированная сульфаниловая к-та, титановый желтый). Резюме авторов

15751. **Микровесовое и спектрофотометрическое определение кальция при помощи лоретина.** Гиллис, Ван-Дер-Сток, Хосте (Dosage microgravimetrique et spectrophotométrique du calcium par la lorétine. Gillis J., Van Der Stock J., Hoste J.), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 760—769 (франц.; рез. нем., англ.)

Приведенная ранее (Schoorl N., Pharmac. weekbl., 1939, 76, 620) ф-ла для лоретината кальция (I) не подтверждена; установлено, что состав осадка I отвечает ф-ле $Ca(C_9H_4NJOHSO_3)_2\,3H_2O$. Осаждение является колич. при pH 3,7—5,9. К нейтр. анализируемому р-ру (5—50 *мг* Ca) добавляют 1,5 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* р-ра лоретината лития (к насыщ. р-ру лоретина в 2 н. NaOH добавляют HCl до кислой р-ции и через 24 часа отсасывают кристаллич. осадок; 7 *г* препарата растворяют в 100 *мл* 0,25 *M* $LiCO_3$ и фильтруют). Через 2 часа осадок I отфильтровывают (тигель G3), промывают C_2H_5OH (2×2 *мл*) и ацетоном (2×2 *мл*) и сушат при 105°. Средняя погрешность 0,35%. При определении ≥0,2 *мг/мл* Ca к 1 *мл* анализируемого р-ра добавляют 1 каплю 10%-ной CH_3COOH и 1 *мл* реактива. Через 4 часа осадок I отфильтровывают, промывают C_2H_5OH (1 *мл*) и ацетоном (2×1 *мл*) и сушат 30 мин. при 100°. Средняя погрешность 0,45%. Спектрофотометрич. метод определения Ca основан на растворении I и превращении лоретина в лоретинат Fe(3+). К 1 *мл* анализируемого р-ра (21,2—212 γ Ca) прибавляют 1 каплю 10%-ного р-ра CH_3COOH и 2 *мл* реактива. Через 2—6 час. (в зависимости от содержания Ca) осадок отфильтровывают, промывают 1 *мл* C_2H_5OH и 1 *мл* ацетона, добавляют 10 *мл* р-ра Fe^{3+} (1,718 *г* $NH_4\,Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 *л* 0,1 н.

HCl и р-р разбавляют 1 : 10), перемешивают и спектрофотометрируют при 625 *мμ*. Закон Бера выполняется в указанном интервале конц-ии. Средняя погрешность 0,35%. Т. Леви

15752. Быстрое определение основности шлаков в водной суспензии шлаков. Пёце, Фаркаш (Vizsgálatok a Martin-salakok bázikusságának gyors meghatározására a vizes szuszpenzió összetétele alapján. Pöcze László, Farkas József), Kóhász. lapok, 1956, **11**, № 6, 254—257 (венг.; рез. русс., нем.).

Для исследования основности шлаков наряду с кондуктометрич. методом использовано комплексометрич. определение Ca^{2+}. Установлено, что содержание Ca^{2+} в водн. суспензии шлаков пропорционально основности исследуемого шлака. Н. Полянский

15753. Анализ катодов с окисным покрытием методом пламенной фотометрии. Адам, Этре, Гергей, Варади (Oxidkatódok lángfotométeres elemzése. Ádám János, Ettre Lászlóné, Gergely György, Váradi F. Péter), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 7, 223—225 (венг.; рез. англ).

Описано колич. определение Ba, Sr и Ca на пламенном фотометре Бекмана по линиям 4934, 4607 и 4226 A. Благодаря высокой чувствительности навеска пробы может не превышать $5\cdot10^{-4}$ *г*. При 10-кратном параллельном анализе ошибка не превышает 2—3%. Дано описание хим. подготовки проб к анализу. Методика применяется при контроле произ-ва электронных трубок. Т. Гуревич

15754. Быстрое определение содержания $CaCO_3$ и $MgCO_3$ при помощи комплексона III в карбонатных породах с высоким содержанием глины. Мюллер (Die Schnellbestimmung des $CaCO_3/MgCO_3$- Anteils in karbonatischen tonreichen Gesteinen mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Ac DTE) Muller German), Neues Jahrb. Geol. und Paläontol. Monatsh, 1956, № 8, 385—393 (нем.)

Для устранения погрешностей, вызываемых увеличением расхода комплексона III при титровании карбонатов Mg и Ca за счет Mg^{2+} и Ca^{2+}, переходящих в р-р из глинистых минералов при растворении пробы в HCl, предложено извлекать обмениваемые Mg^{2+} и Ca^{2+} из пробы породы путем 30-минутного перемешивания с р-ром NH_4Cl (с конц-ией $\geqslant 90$ *г/л*). Остаток после описанной обработки сушат при 110° и определяют $CaCO_3$ и $MgCO_3$ при помощи комплексона III. Т. Леви

15755. Способы разрушения сульфата бария для качественного открытия в нем иона бария. Баранников Г. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 498—499

Если в нерастворимом в к-тах в-ве, остающемся при систематич. ходе качеств. анализа, наряду с $BaSO_4$ присутствует $PbSO_4$, то к небольшому кол-ву сухого испытуемого в-ва в стакане или пробирке добавляют 1—2 *мл* 30%-ной H_2O_2, перемешивают, вводят 1 каплю конц. NH_4OH и взбалтывают; желто-коричневые окислы Pb растворяют при кипячении в избытке разб. HNO_3 отфильтровывают и в фильтрате открывают Pb^{2+}. Остаток ($BaSO_4$) смачивают на крышке платинового тигля несколькими каплями конц. H_3PO_4, постепенно нагревают в верхней части пламени спиртовой лампочки до получения совершенно прозрачного р-ра и прекращения выделения газов; к полученному р-ру прибавляют 1—2 капли конц. HNO_3, разбавляют водой, нагревают до полного просветления и открывают Ba^{2+}. $BaSO_4$ можно разрушить и при помощи металлич. магния: ленту магния длиной ~5 *см* в средней части с обеих сторон покрывают тонким слоем густого вазелина и липкими поверхностями прикасают к мелкоизмельченному порошку $BaSO_4$, затем один из концов ленты зажимают щипцами, а другой конец поджигают, продукты горения переносят в стакан, обрабатывают избытком HCl, р-р нагревают до кипения, фильтруют и в фильтрате открывают Ba^{2+} с помощью SO_4^{2-} или CrO_4^{2-}. Р. Моторкина

15756. Количественная хроматография неорганических веществ. VI. Хроматограммы бария и стронция. Мурата (無機定量クロマトグラフ法. 第1報. バリウム, ストロンチウムの吸着帯について. 村田旭), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 2, 135—139 (япон.)

15757. Определение количества соосажденного цинка с гидроокисями трехвалентного жалеза и трехвалентного хрома. Масима (水酸化鉄または水酸化クロム沈澱に對する亜鉛の共沈量の測定. 眞島美智雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 6, 324—326 (япон; рез. англ.)

Р-ры, содержащие различные кол-ва $FeCl_3$ (или $CrCl_3$) и $ZnCl_2$ (с радиоактивным индикатором Zn^{65}), подкисляли HCl и обрабатывали NH_4OH в присутствии NH_4Cl. Осадок $Fe(OH)_3$ (или $Cr(OH)_3$), осажденный при кипячении, растворяли в HCl и к р-ру добавляли 60 *мг* Zn в виде $ZnCl_2$. Zn отделяли от Fe (или Cr) с помощью 8-оксихинолина: р-р делали щелочным, прибавляли винную к-ту и 8-оксихинолин, осадок оксихинолята Zn отфильтровывали, промывали водой, сушили при 130~150°, взвешивали и измеряли активность. Потеря Zn в случае $Fe(OH)_3$ 7,0~11,1% при содержании Zn 84,30~18,71%, в случае $Cr(OH)_3$ 4,6~7,6% при содержании Zn 90,68 ~ 12,20%. Определение Zn весовым методом в виде оксихинолината давало совпадающие результаты. Р. Моторкина

15758. Определение цинка в алюминии и его сплавах. Брейт, Ваха (Bestimmung von Zink in Aluminium und seinen Legierungen. Breit H., Wacha E.), Aluminium Ranshofen Mitt., 1956, Sonderherft 3,8—12 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 25986.

15759. Открытие ионов кадмия в присутствии ионов меди. Яровенко А. Н., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 104—107

Предложено 2 метода обнаружения Cd^{2+} в присутствии Cu^{2+}; 1) путем последовательного осаждения тиосульфатом Na при определенном pH и 2) путем осаждения $Cd(OH)_2$ с последующей адсорбцией на ней свободного йода. Метод 1. К р-ру, содержащему аммиакаты Cu и Cd, прибавляют 6н.HCl до исчезновения синего цвета и сверх того еще 1 каплю (pH 1,4). Часть р-ра обрабатывают равным кол-вом 3 н. $Na_2S_2O_3$, полученную смесь нагревают на водяной бане до полного свертывания осадка Cu_2S, осадок отделяют, к р-ру прибавляют равное кол-во 3 н $Na_2S_2O_3$, нагревают в течение 30 мин., по каплям прибавляют 4 н. NaOH и нагревают до кипения (pH 9,8); образование желтого осадка CdS указывает на присутствие Cd^{2+}. pH контролируется с помощью карандашных индикаторов или шкалы индикаторов. Метод 2. К р-ру, содержащему Cu^{2+} и Cd^{2+}, прибавляют р-р KJ (образуется осадок CuJ, окрашенный в коричневато-желтый цвет свободным йодом); к окрашенному р-ру над осадком CuJ прибавляют по каплям 2 н. NaOH; образование осадка $[Cd(OH)_2]J_2$, окрашенного в телесный цвет адсорбированным йодом, указывает на присутствие Cd^{2+}. Р. Моторкина

15760. Оксалатный метод открытия кадмия в присутствии меди. Бабкин М. П., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 503—504

Предложен метод открытия Cd^{2+} в присутствии Cu^{2+}, основанный на связывании Cu^{2+} в комплексный ион $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ и осаждении Cd в виде $CdC_2O_4\cdot3H_2O$ с последующим переводом его в CdS. К анализируемому р-ру приливают избыток насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ до растворения выпадающего вначале осадка оксалата Cu, осадок $CdC_2O_4\cdot3H_2O$ отделяют, промывают водой,

обрабатывают р-ром Na_2S : оранжевый цвет осадка указывает на присутствие Cd. В систематич. ходе анализа катионов аммиачный р-р, содержащий Cd^{2+} и Cu^{2+}, выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, смачивают остаток несколькими каплями конц. HCl, избыток HCl удаляют выпариванием, остаток растворяют в 0,5—1,0 *мл* H_2O, нерастворившуюся муть отделяют центрифугированием, к р-ру приливают избыток насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, белый осадок отцентрифугируют, промывают водой и обрабатывают р-ром Na_2S или H_2S-водой. Открываемый минимум 0,5 *мг* Cd при 20-кратном кол-ве Cu. Р. Моторкина

15761. К вопросу об открытии кадмия в присутствии меди. Д е с п и л л е р А. Д., Г у р и н о в и ч М. А., А н и с и м о в Ю. Н., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 505—507

Проверен метод открытия Cd^{2+} в присутствии Cd^{2+}, основанный на выделении Cu из р-ра с помощью металлич. цинка, и показана его малая чувствительность. Разработан метод отделения Cu^{2+} от Cd^{2+} при помощи металлич. алюминия. Замена цинка алюминием при разделении смеси Cu^{2+}-Cd^{2+} приводит к значительному повышению чувствительности открытия Cd^{2+}, особенно если разделение производить в среде нитратов (нейтр. или слабокислый р-р). Метод может быть применен в систематич. ходе анализа катионов, после нейтрции смеси аммиакатов Cd и Cu азотной кислотой. Р. Моторкина

15762. Реакция открытия ионов кадмия в присутствии ионов меди. Сообщение 1. Э ф р о с С. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 72—76

Описан метод открытия Cd^{2+} в кислых р-рах тиомочевинных комплексов Cd и Cu с помощью ферроцианида K (Эфрос С. М., Завод. лаборатория, 1950, **12**, 1428). К 1 капле исследуемого р-ра добавляют 1 каплю 6 н. HCl или HNO_3, 3—4 капли 5%-ного р-ра тиомочевины и 1 каплю насыщ. р-ра ферроцианида K. Если в р-ре содержится только Cd^{2+}, выделяется осадок белого цвета; если же в р-ре содержатся Cd^{2+} и Cu^{2+} выпадает белый осадок, иногда окрашивающийся в малиново-красный цвет (вследствие соосаждения ферроцианида Cu); при наличии только Cu^{2+} р-р обесцвечивается. В систематич. ходе анализа для открытия Cd^{2+} 2 капли р-ра, полученного после отделения Ag^+, Pb^{2+} и Bi^{3+}, нейтрализуют 6 н. р-ром HCl или HNO_3 и сверх того добавляют еще 1 каплю к-ты; кислый р-р обрабатывают, как описано выше. Описанным методом открывают 10γCd в 1 *мл* р-ра. Р. Моторкина

15763. Амперометрическое определение кадмия с помощью ферроцианида. Р а м а я, А г а р в а л, Г у п т а (Amperometric determination of cadmium by ferrocyanide. R a m a i a h N. A., A g a r w a l S. K. D., G u p t a S. L), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 9, 197; № 14, 325 (англ.)

Нейтральный р-р $CdSO_4$ титруют р-ром $K_4Fe(CN)_6$ при потенциале капельного Hg-электрода—0,9 *в* (насыщ. к. э.). При этом потенциале $K_4Fe(CN)_6$ не восстанавливается, а сила тока восстановления Cd^{2+} достигает величины предельного тока. В качестве индифферентного электролита применяют 1 *M* KCl. Кривые амперометрич. титрования имеют L-образную форму, причем перелом во всех случаях определения конц-ии Cd^{2+} в 0,005—0,05 *M* р-рах $CdSO_4$ наступает при добавлении эквимолекулярного кол-ва 0,025—0,25 *M* р-ра $K_4Fe(CN)_6$. Согласно данным весового определения конц-ии р-ра Cd^{2+} в форме пиридинроданида, состав осадка во всем интервале конц-ий $K_4Fe(CN)_6$ отвечает ф-ле $Cd_5K_6[Fe(CN)_6]_4$. Н. Полянский

15764. Исследование химических методов анализа, основанных на каталитических и индуцированных реакциях. VIII. Определение ртути на основе индуцированной реакции перманганата и оксалата. IX. Определение ртути на основе индуцированной реакции трехвалентного марганца и оксалата. С а к у р а б а (接觸および誘發反應を應用した化學分析法. 第8報. MnO_4-$C_2O^2{}_4$ 系反應の誘發作用による水銀の定量. 第9報. Mn(III)-$C_2O^2{}_4$ 系反應の誘發作用による水銀の定量. 櫻場周吉), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**. № 1, 18—26 (япон.)

Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 47267.

15765. Усовершенствование метода титрования сулемы цианистым калием. М и х а л ь с к и й, С т о м п о р (Ulepszenie metody miareczkowania sublimatu cyjankiem potasu. M i c h a l s k i E u g e n i u s z, S t ą p o r W a n d a. Zesz. nauk. Uniw. Łódzkiego Ser. 2, 1955, № 1, 119—125 (польск.; рез. русс., англ.)

При помощи pH-метра со стеклянным индикаторным электродом исследован ход изменений pH при титровании $HgCl_2$ (I) р-ром KCN (II). При титровании 0,1 н. р-ров в точке эквивалентности (ТЭ) происходит заметный, хотя и незначительный скачок pH, причем pH доходит до 9. При меньших конц-иях I и II скачок pH не резок и установление конца титрования невозможно. При титровании с обычными индикаторами с точкой перехода (ТП) вблизи pH 9, ввиду небольших изменений pH в ТЭ, погрешность определения доходит до 2%. При титровании со смешанным индикатором с ТП при pH 9, изменяющим окраску из желтой в фиолетовую, получены результаты со средней погрешностью 0,2%. Индикатор состоит из 3 об. ч. тимолового синего (0,1%-ный водн. р-р), 6 об. ч. фенолфталеина (0,1%-ный спирт р-р) и 1 об. ч. метилового оранжевого (0,1%-ный водн. р-р). Ход определения: к 20 *мл* исследуемого р-ра I прибавляют 8 капель индикатора и нейтрализуют несколькими каплями 0,01 н. KOH до оранжевой окраски (pH-4). Нейтр. р-р I титруют р-ром II до возникновения фиолетовой окраски. J. Vaedtke

15766. Потенциометрический метод определения полумикроколичеств алюминия. М а к - К а л л у м (The potentiometric method for the determination of aluminum on a semimicro scale. M c C y l l u m J. R.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 915—920 (англ.)

Описанный ранее метод (Treadwell W. D., Bernasconi E., Helv. chim. acta, 1930, **13**, 500) усовершенствован и применен для определения полумикроколичеств Al в золах пульпы и бумажной массы в присутствии больших кол-в Fe. Образец пульпы или бумаги озоляют, золу переносят во взвешенный Pt-тигель, взвешивают, растворяют в 10 *мл* теплой HCl (1 : 1), фильтруют через бумагу ватман № 42 в мерную колбу емк. 100 *мл*, фильтр промывают 3—4 раза небольшими порциями теплой HCl (1 : 1) и р-р разбавляют до метки дистилл. H_2O. Отбирают в стакан аликвотную порцию (20 *мл*) полученного р-ра, выпаривают досуха под ИК-лампой для удаления избытка HCl, остаток растворяют в нескольких каплях HCl (1 : 1) и 2 *мл* дистилл. H_2O, с помощью 8 *мл* насыщ. р-ра NaCl переводят в сосуд для титрования, добавляют 10 *мл* абс. C_2H_5OH, доводят pH р-ра до 3,5 добавлением 0,1 н. NaOH или HCl, прибавляют две капли 20%-ного р-ра $FeCl_3$ и титруют 0,2 н. (при $>$20 *мг* Al) или 0,1 н. (при $<$20 *мг*) р-ром NaF, применяя обычную аппаратуру для потенциометрич. титрования. Время, требуемое для титрования — 20 мин., для всего анализа ~4 часа. Точность при титровании даже $<$ 1 *мг* Al весьма высокая (приводятся данные) Ca, Mg и Be титрованию Al не мешают. Присутствие слишком большого избытка Fe^{3+} (более, чем 3-кратный по отношению к Al) уменьшает изменение потенциала вблизи эквивалентной точки Al и приводит к большим ошибкам. Р. Моторкина

15767. О возможности применения метода С. К. Чиркова для определения обменного алюминия почвы. Гайбакян Г. С. *(Հողի փոխանակային ալյումինի որոշման հնարավորությունը Ս. Կ. Չիրկովի մեթոդով Գայբակյան Գ. Ս.)*, Изв. АН Арм ССР, Биол. и с.-х. н., 1956, 9, № 5, 67—73 (арм.; рез. русс.)

Потенциометрич. метод определения алюминия С. К. Чиркова применен для определения обменного Al в горно-лесных и высокогорных луговых почвах после его вытеснения из поглощающего комплекса 1 н. р-ром KCl. Анализы одних и тех же почв показали, что кол-во Al, найденное потенциометрич. методом С. К. Чиркова, превышает на 2,0—2,5% кол-ва Al, определенные весовым методом. Такое небольшое расхождение вполне приемлемо для определения обменного Al в кислых горно-лесных и высокогорных почвах.

В. Сазанова

15768. Изучение простого иодометрического метода определения празеодима в смесях окислов празеодима и лантана, а также окислов празеодима и неодима. Мисуми (ヨウ素滴定法を用いるPr～LaまたはPr～Ndの混合酸化物中のプラセオジムの簡易定量法について. 三角省三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 5, 786—788 (япон.)

15769. Аналитическое изучение флуоресценции самария в вольфрамате кальция. Пигти, Роджерс (Analytical studies of the fluorescence of samarium in calcium tungstate. Peattie C. Gordon, Rogers L. B.), Spectrochim. acta, 1956, **7**, № 6, 321—348 (англ.)

Разработан флуорометрич. метод определения Sm, основанный на приготовлении флуорофора из $CaWO_4$ и р-ра Sm(3+). Для приготовления $CaWO_4$ 50%-ный р-р $Ca(NO_3)_2$ добавляют к 37%-ному р-ру Na_2WO_4 при 18—20°; содержание обеих солей стехиометрическое. Осадок $CaWO_4$ отфильтровывают с отсасыванием, сушат ~18час. при 128° и измельчают до ~200 меш. Для приготовления флуорофора 25 *мг* $CaWO_4$ смешивают с 0,1 *мл* р-ра $Sm_2(SO_4)_3$, прокаленный (при 400°) продукт дает однородную розовую флуоресценцию при возбуждении 3650 A. При применении источника возбуждения с длиной 2536 A вольфрамат начинает флуоресцировать и может быть использован в качестве внутреннего стандарта. Даже небольшие кол-ва Eu, Nd и Gd мешают. Для флуорофоров Sm-$CaWO_4$ и Eu-$CaWO_4$ при 2536 A интенсивность флуоресценции пропорциональна конц-ии редкоземельного элемента. Флуорофор Eu-$CaWO_4$ отличается от Sm - $CaWO_4$ тем, что Eu тушит флуоресценцию вольфрамата; интенсивность полос Eu снижается при нагревании флуорофора; интенсивность флуоресценции Eu возрастает в присутствии Sm. Флуориметрич. метод применим для определения $\geqslant 2\gamma$Sm. Т. Леви

15770. Определение индия с помощью гексамминкобальтихлорида. Исимори, Уэно (ヘキサアンミンコバルト(III)クロリドによるインジウムの定量・石富森太郎, 上野馨), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 6, 329—331 (япон., рез. англ.)

In в HCl-р-ре с гексамминокобальтихлоридом дает оранжевый осадок $[Co(NH_3)_6][InCl_6]$, не растворимый в разб. HCl и C_2H_5OH, но растворимый в горячей воде с образованием оранжевого р-ра, содержащего $[Co(NH_3)_6]^3$ и Cl^- в стехиометрич. кол-вах. На основе этих свойств осадка разработаны косвенный фотометрич. и аргентометрич. методы определения In(0,2—70 *мг*). Изучено влияние Al, Fe, Zn, Cd, Hg, Ag, Tl и Pb на аргентометрич. определение In. Показана возможность радиометрич. определения In ($<50\gamma$) с использованием Co^{60} в качестве радиоактивного индикатора.

Р. Моторкина

15771. Микрохимическая идентификация иона одновалентного таллия в первой аналитической группе. Карбони (L'identificazione microchimica dello ione talloso nel primo gruppo analitico. Carboni Paolo), Chimicale industria, 1956, **38**, № 8, 698 (итал.)

Для идентификации Tl^+ в присутствии Ag^+, Hg^{2+} и Pb^{2+} предложена р-ция образования TlJ, выполнение этой р-ции возможно благодаря легкости окисления Tl_2S кислородом воздуха и стабильности сульфидов Ag, Hg и Pb. Tl_2S полностью осаждается из р-ра при pH>5 и почти мгновенно окисляется до растворимого сульфата. К капле слабоуксуснокислого анализируемого р-ра на фарфоровой пластинке добавляют каплю водн. насыщ. р-ра H_2S; через несколько мин. добавляют несколько кристалликов KJ и перемешивают стеклянной палочкой. Появление более или менее интенсивной желтой окраски указывает на наличие Tl. Чувствительность соответствует 0,8γTl, предельное разбавление 1:62500. Присутствие по $\leqslant 50\gamma Ag^+$, Hg_2^{2+} и Pb^{2+} не мешает.

Т. Леви

15772. Реакция открытия таллия в рудах, промышленных отходах и концентратах. Столяров К. П., Григорьев, Н. Н., Завод лаборатория, 1956, **22**, № 9, 1030—1032

Описан метод, основанный на способности Tl^+ вызывать люминесценцию кристаллов KJ при облучении их УФ-лучами с длиной волны 254—313 *mμ*. Небольшое кол-во сухой пыли или руды помещают на предметное стекло и обрабатывают последовательно 1 каплей конц. HCl 1 каплей и 0,5 н. р-ра свежеприготовленного KJ, р-р с осадком тщательно высушивают при 150—200° и остаток рассматривают под люминесцентным микроскопом. Присутствие Tl в пробе обусловливает фотолюминесценцию желто-зеленого (1000—100 γ Tl^+ в *мл*) или голубого (10—0,01γ Tl^+ в *мл*) цвета. Открываемый минимум 0,001γ Tl^+ в 1 капле при предельном разбавлении 1 : 10 000 000. Ge и Ga открытию Tl^+ не мешают, не мешают также 200 000-кратные кол-ва Zn и Ni и 400 000-кратные кол-ва Cd^{2+}. Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg_2^{2+} и Pb^{2+} мешают открытию Tl^+. Fe^{3+} и Cu^{2+} с KJ выделяют J_2, являющийся сильным гасителем люминесценции, а выпадающие осадки Cu_2J_2, PbJ_2 и Hg_2J_2 образуют пленки, сильно поглощающие УФ-лучи. Мешающее влияние J_2 устраняют продолжительным нагреванием продуктов взаимодействия катионов с KJ; в этом случае возможно открытие 0,12γ·Tl^+ при $Tl^+ : Fe^{3+} = 1 : 4300$, $Tl^+ : Cu^{2+} = 1 : 2600$, $Tl^+ : Pb^{2+} = 1 : 2600$ и $Tl^+ : Hg_2^{2+} = 1 : 1000$. Влияние больших кол-в Fe и Pb устраняют связыванием их в прочные цианистые комплексы. Р. Моторкина

15773. Микровесовое определение таллия с помощью тионалида. Цимерман, Зельцер (Microgravimetric determination of thallium with thionalide. Cimerman Ch., Jelzer G), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 3, 213—217 (англ. рез. нем. франц.)

Разработан метод микровесового определения Tl, основанный на осаждении его из щел. р-ра с помощью тионалида (β-аминонафталид тиогликолевой к-ты) (I) в присутствии KCN и CH_3COONa. Р-р, содержащий Tl^+ (6 *мг* в 1—3 *мл*), вводят в предварительно высушенный и взвешенный микростакан (высота 55 *мм*, внешний диам. 18 *мм*), прибавляют 0,5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COONa, 0,25 *мл* 20%-ного р-ра KCN и 0,5 *мл* 2 н. NaOH; нагревают до 80° и вводят по каплям р-р 20—25 *мг* I в 2—3 *мл* ацетона (на 3—4 *мл* Tl). Р-р энергично перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до кипения и охлаждают в течение 20—30 мин.; желтый осадок отфильтровывают через фильтрующую трубку (общий диам. 11 *мм*, диам. ствола 3—4 *мм*, общая высота

55 *мм*). Осадок, палочку для перемешивания и фильтрующую трубку промывают 4 порциями по 2 *мл* смеси для промывания (20 *мл* ацетона, 20 *мл* бидистилл. H_2O и 1 капля 2 н. NaOH, pH∽8,5), последнюю порцию промывной жидкости испытывают на полноту отмывания от I: 5 *мл* промывной жидкости помещают в углубление черной фарфоровой пластинки, прибавляют по 1 капле H_2SO_4 (1 : 5) и 0,1 н. р-ра J_2 и смесь энергично перемешивают стеклянной палочкой; в присутствии 10 γ I через 2 мин. образуется белый осадок. Если I не обнаруживается, фильтрующую трубку отсоединяют от отсасывающего устройства, микростакан с осадком вместе с фильтрующей трубкой и палочкой для перемешивания сушат при 110° в течение 15 мин., охлаждают в течение 15 мин., микростакан и верхнюю часть палочки тщательно вытирают, высушивают и вместе с фильтрующей трубкой взвешивают в течение 25 мин. Вес осадка, помноженный на 0,4859, дает кол-во Tl в пробе. Время определения $2^1/_2$ часа. Максимальная относительная ошибка ±0,4% при 3—6 *мг* Tl и 400—800%-ном избытке I. Р. Моторкина

15774. Косвенное фотометрическое определение таллия. Нодзаки (タリウムの間接比色分析法．野崎卓)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 3, 493—496 (япон.)

15775. Изучение чувствительности некоторых реакций, применяемых для обнаружения германия методом хроматографии на бумаге. Пиньейро-Дик (Estudo sôbre a sensibilidade de algumas reações empregadas na detecção de Germânio por cromatografia em papel. Pinheiro Dick Yeda), Engenharia e quím., 1956, **8**, № 2, 8—10 (порт.)

Методом хроматографии на бумаге исследована чувствительность р-ций, применяемых для обнаружения Ge. Хроматографировали на бумаге ватман № 1 (42×50 *см*) с применением в качестве р-рителя смеси *изо*-C_4H_9OH-конц. HCl = H_2O (85 : 15 : 100). На бумагу наносят 0,01 *мл* р-ра, содержащего 0,0216—20,8 γ/*л* Ge (в форме р-ра GeO_2 в NaOH и царской водке). Р-р 8-оксихинолина (1 *г* в смеси 95 *мл* абс. спирта и 5 *мл* конц. р-ра NH_4OH) вызывает появление светло-желтой окраски, наблюдаемой в УФ-свете еще при 0,59 γ Ge. При помощи молибдата NH_4^+ и станнита Na в 5 н. NaOH (РЖХим, 1955, 18991) обнаруживают 13γ Ge (сине-зеленоватые пятна). При обработке хроматограммы сероводородом и 0,01 н. р-ром $AgNO_3$ обнаруживают 6,59 γ Ge. Действием окисленного гематоксилина (Newcombe H. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1023) обнаруживают 0,03γ Ge (фиолетовые пятна). Н. Туркевич

15776. Определение малых количеств германия в каменном угле. Нисида (亜炭中の微量のゲルマニウムの定量について．西田宏)，分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 7, 389—392 (япон.; рез. англ.)

Растертые пробы каменного угля нагревают на песчаной бане с 10 *мл* H_2SO_4 и 2—3 *мл* HNO_3 до появления белых паров; эту операцию повторяют до получения прозрачного светло-желтого р-ра с белым осадком на дне. Остаток отфильтровывают и озоляют вместе с фильтром; золу разлагают действием HF и H_2SO_4. Полученный р-р и фильтрат объединяют, подкисляют HCl и дистиллируют. В дистиллате определяют Ge с помощью фенилфлюорона. Р. Моторкина

15777 Флуориметрическое определение олова. Андерсон, Лензер-Лоуи (A fluorimetric determination of tin. Anderson J. R. A., Lenzer Lowy S.), Analyt. chim.acta, 1956, **15**, № 3, 246—253 (англ.; рез. нем. франц.)

Метод основан на измерении флуоресценции, проявляемой р-ром аммиачной соли 6-нитро-2-нафтиламин-8-сульфокислоты (I) в присутствии Sn (2+). Для приготовления реактива растворяют 0,1 *г* I (описан синтез I) в 100 *мл* прокипяченной H_2O. При определении Sn в медном сплаве навеску последнего, содержащую ∼10 *мг* Sn, растворяют в 5 *мл* конц. HNO_3 в центрифужной пробирке и после прекращения р-ции упаривают почти досуха (но не до спекания); охлаждают, прибавляют 5 *мл* конц. HNO_3 и 25 *мл* кипящей H_2O, нагревают 1 час на водяной бане, помещают пробирку в центрифугу, нагретую до ∽90°, и центрифугируют до отделения осадка (10 мин.), сливают прозрачный р-р и трижды промывают осадок 5 *мл* горячего 1%-ного р-ра NH_4NO_3 (центрифугируют и декантируют промывной р-р). К осадку прибавляют 1 *г* винной к-ты и 10 *мл* 5 н. HCl, присоединяют трубку, подводящую CO_2 (ток CO_2 пропускают в течение всего дальнейшего определения), нагревают до полного растворения метаоловянной к-ты, охлаждают, прибавляют 1 *мл* насыщ. водн. р-ра $HgCl_2$ и 1 *мл* 30%-ной H_3PO_2, осторожно нагревают до скомковывания осадка, прибавляют 30 *мл* 5 н. NH_4OH, охлаждают и прибавляют 10 *мл* 0,1%-ного р-ра реактива, оставляют на 2 часа, разбавляют до 1000 *мл* H_2O. 10 *мл* полученного р-ра помещают в колбу емк. 100 *мл*, прибавляют 10 *мл* 5 н. NH_4OH, доводят до метки, измеряют флуоресценцию р-ра (используют фотоэлектрич. фотометр, снабженный флуориметрич. приставкой и стеклянным фильтром для изоляции излучения 3650А). Конц-ию Sn находят по калибровочной кривой. Для построения последней 10 *мл* р-ра $Sn^{(2+)}$ в 5 н. HCl (1 *мл*—1 *мг* $Sn^{(2+)}$) обрабатывают аналогично описанному выше и разбавляют до 1000 *мл*; 100 *мл* полученного р-ра разбавляют до 250 *мл*, порции р-ра, содержащие 0,04, 0,08, 0,12, 016, 020, и 0,30 *мг* Sn, помещают в колбы емк. 100 *мл*, прибавляют по 10 *мл* 5 н. NH_4OH, разбавляют до метки и измеряют флуоресценцию. Строят график % T—*мг* Sn (линеен до 0,20 *мг* Sn), принимая за 100% пропускаемости (*T*) пропускаемость р-ра, содержащего 0,30 *мг* Sn. Посторонние катионы могут понижать флуоресценцию, поэтому Sn предварительно от них отделяют. Метод проверен на двух сплавах, ошибка ≤0,03%. А Зозуля

15778. Определение олова в стали, чугуне и железных рудах. Икэгами, Соэмацу, Каммори, Мукаэваки (鋼，銑鉄，特殊鋼並びに鉄鑛石中のスズの定量法．池上卓穗，末松 一 雄，神森大彥，向江脇公雄)，分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1956, **5**, № 7, 379—383 (япон.; рез. англ.)

На основе изучения быстрых методов определения олова в стали предложен следующий метод. Навеску (2,5 *г*) разлагают 40 *мл* HNO_3 (1 : 1), к р-ру прибавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра $MnSO_4$, разбавляют до 350 *мл*, добавляют по каплям 3 *мл* 3%-ного р-ра $KMnO_4$ и затем при кипячении еще 2 *мл* $KMnO_4$. Осадок MnO_2 отфильтровывают, промывают горячей водой, разлагают 20 *мл* HCl (1 : 1) и небольшим кол-вом 3%-ной H_2O_2, разбавляют до 100 *мл* водой и кипятят с 50 *мл* H_2SO_4, уд. в. 1,18, и 50 *мл* HCl (1 : 1) для разложения H_2O_2. Охлаждают, добавляют 1 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$ и 5 *г* NaH_2PO_2, кипятят 5 мин., охлаждают до 10° и титруют 0,06 н. р-ром J_2. Определению не мешают Cu и Cr, а также Ti, Mo и W при содержании их до 12,5 *мг*; влияние V устраняют переосаждением MnO_2; восстановленный оловом металлич. As удаляют отфильтровыванием. Погрешность определения Sn в стали и чугуне 0,001%, в рудах 0,01%; продолжительность определения Sn в углеродистых сталях 28—38 мин., в рудах 36—62 мин. Р. Моторкина

15779. Метод микроэлектролитического определения свинца и его применение к анализу свинцовых сплавов. Цимерман, Ариэль (Micro-electrolytic determination of lead and its application to the analysis of tin-base and lead-base alloys. Cimer-

man Ch., Ariel M.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 3, 207—212 (англ.; рез. франц., нем.)

Разработан метод определения Pb, основанный на электролитич. осаждении Pb в виде PbO_2 на Pt-аноде из р-ра, содержащего мочевину (для удаления HNO_2), и последующем высушивании и взвешивании PbO_2. 1—5 *мл* р-ра $Pb(NO_3)_2$, содержащего 2—10 *мг* Pb, помещают в электролитич. ячейку, прибавляют 2 *мл* HNO_3 (1 : 1) (если нужно разбавляют бидистиллированной H_2O до 6—7 *мл*), 30—50 *мг* мочевины и р-р перемешивают пропусканием тока воздуха. Электролиз начинают при 1,8—2,0 *в* (т-ра р-ра 80—90°), через 10 мин. верхнюю часть ячейки промывают 2 *мл* бидистиллированной H_2O и электролиз ведут еще 5 мин., затем, не снимая тока, из ячейки удаляют электролит и электроды промывают струей C_2H_5OH (96%). Снимают ток, анод отъединяют, помещают в C_2H_5OH, сушат при 120° 5 мин., охлаждают 5 мин. и через 10 мин. взвешивают. Пленку PbO_2 на аноде растворяют в HNO_3 (1 : 1), содержащей немного 30%-ного р-ра H_2O_2, анод промывают бидистиллированной H_2O и C_2H_5OH, сушат и взвешивают. По разности находят кол-во Pb (фактор пересчета Pb/PbO_2 0,8662). Продолжительность одного определения 50—60 мин. Точность высокая (приводятся данные) Метод применен для определения Pb в свинцовых сплавах. Р. Моторкина

15780. Определение свинца и его соединений в активных массах свинцовых аккумуляторов. Филиппова Н. А.; Дубровская Т. Ф., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 907—911

Предложен метод анализа Pb-масс, включающий определение общего содержания Pb и фазовое определение PbO, $PbSO_4$ и металлич. Pb или PbO_2. Навеску активной массы из заряженной пластины (2—2,5 *г*) или из незаряженной пластины (1 *г*) 15 мин. обрабатывают 100 *мл* 5%-ной CH_3COOH; остаток промывают 5%-ной CH_3COOH и 40—50%-ным C_2H_5OH; в фильтрате определяют Pb^{2+} (PbO) молибдатным или (после разбавления до 500 *мл* 5%-ной CH_3COOH) комплексометрич. методом (после разбавления до 500 *мл* водой). Фильтр с осадком обрабатывают 1 час 100 *мл* 20%-ного р-ра NaCl, фильтруют, и фильтрат разбавляют 10%-ным р-ром NaCl до 250 *мл*. Фильтрат употребляют для определения Pb^{2+} ($PbSO_4$) молибдатным или комплексометрич. методом. Нерастворившийся остаток содержит металлич. Pb (отрицательные массы) или PbO_2 (положительные массы). Остаток обрабатывают 25 *мл* разб. HNO_3 (1 : 4) при нагревании; при анализе положительных масс добавляют несколько капель 30%-ной H_2O_2, фильтруют, фильтрат разбавляют до 250 *мл*. Для определения Pb^{2+} применяют молибдатный или комплексометрич. метод. При определении металлич. Pb в активных массах из отдельной навески металлич. Pb отделяют обработкой навески 4 н. NaOH (в присутствии сахара), затем растворяют в HNO_3 (1 : 4) и заканчивают определение указанным способом. При использовании молибдатного метода отбирают 25—50 *мл* р-ра, комплексометрич метода 10—15 *мл*. Результаты обоих способов титрования практически совпадают. Т. Леви

15781. Об определении соединений титана в состоянии низшей валентности. Гото, Такэяма (On the determination of low valency titanium compounds. Gotô Hidehiro, Takeyama Shurô), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, A 8, № 1, 1—8 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 29324.

15782. Современное состояние аналитической химии циркония. Горюшина В. Г., Владимирова В. М., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 10, 1171—1180

Обзор Библ. 105 назв. Ф. С.

15783. Спектрохимическое определение циркония в силикатных породах с применением спектроскопического буфера для циркония. Хамагути, Курода (ケイ酸塩岩石中のジルコニウムの分光分析. とくにジルコニウムの分光學的緩衝剤について. 浜口博, 黒田六郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 5, 524—527 (япон.)

При добавлении к пробе силиката такого же кол-ва $BaCl_2$ яркость линий Zr в спектре значительно возрастает и в то же время уменьшается рассеивание. При применении дуги постоянного тока при 170 *в* и 7*а* можно определить 0,0001% ZrO_2.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11167. K. Yamasaki

15784. Фотометрическое определение ванадия в сталях и ферросплавах с помощью дифениламинсульфоната натрия. Фукасава Хирано (吸光光度法による鉄鋼. フェロアロイ中のバナジウム迅速定量方法. 深澤力. 平野四藏), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 6, 336—340 (япон.; рез. англ.)

Изучен быстрый метод определения V в сталях и ферросплавах с помощью дифениламинсульфоната Na. Пробу (~0,1—0,2 *г*) разлагают H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3 и HF, отдымляют до прекращения выделения белых паров, остаток растворяют в воде, прибавляют 2 *мл* 0,05%-ного р-ра дифениламинсульфоната Na и определяют V измерением светопоглощения окрашенного р-ра с применением светофильтра 562 *мμ*. Время, требуемое для анализа, 25 мин. Если в пробе содержится много Cr (>3 *мг*), ее разлагают HCl и $HClO_4$ и хлорид хромила удаляют выпариванием р-ра; при большом содержании в пробе Mn (>2 *мг*) пробу разлагают HCl или HNO_3, р-р подщелачивают NH_4OH, V соосаждают с $Fe(OH)_3$ осадок отфильтровывают, растворяют в H_2SO_4 и далее продолжают, как описано выше. Присутствие других элементов в кол-вах, обычных для сталей и ферросплавов, определению V не мешает.

Р. Моторкина

15785. Определение ниобия в четыреххлористом титане. Трамм Р. С., Певзнер К. С., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 9, 1025—1027

При определении Nb в четыреххлористом титане (I) для предварительного отделения основной массы Ti использовано 2 метода: 1) метод отгонки, основанный на различии упругости паров $TiCl_4$ и $NbCl_5$, и 2) метод осаждения таннином, основанный на выделении Nb из р-ров $TiCl_3$ (восстановитель—Cd). Отгонку для ускорения процесса проводили под вакуумом на простой установке. I помещали в колбу Вюрца, снабженную термометром и соединенную с приемником-пробиркой (в сосуде Дюара) для улавливания паров $TiCl_4$. Для создания вакуума применяли насос Комовского, включенный в систему через предохранительную склянку и манометр. Колбу нагревали на водяной бане. Остаток I в колбе после отгонки (100—240 *мг* в пересчете на Ti) растворяли в винной к-те, содержащей HCl и H_2O_2, переводили в мерную колбу и в аликвотной части р-ра определяли Nb роданидным методом. При отделении Ti по второму методу 2 *мл* I вводили в 20 *мл* HCl (1 : 1), р-р нагревали до просветления, разбавляли водой, добавляли Sn в качестве коллектора, 3 *г* металлич. кадмия в качестве восстановителя и нагревали до получения устойчивой фиолетовой окраски $TiCl_3$. Добавляли 10 *мл* 10%-ного р-ра таннина в HCl (1:1), кипятили, через 1 час осадок отфильтровывали, озоляли и сплавляли с $K_2S_2O_7$; плав растворяли в 20 *мл* 15%-ной винной к-ты, разбавляли в мерной колбе до 50 *мл* и в полученном р-ре определяли Nb роданидным методом. Полноту выделения Nb танпином контролировали с помощью радиоактивного Nb^{95}. В фильтрате Nb не обнаружен, в осадке найдено 98,9; 96,9 и 98,4%

Nb от исходного кол-ва. Чувствительность определения Nb обоими методами 0,001%. Т. Моторкина

15786. Разделение ниобия и тантала методом хроматографии на бумаге. Брюнинкс, Экхаут, Гиллис (Séparation du niobium et du tantale par chromatographie sur papier. Bruninx E., Eeckhout J., Gillis J.), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 689—699 (франц.; рез. нем., англ.)

Изучено разделение микроколичеств Nb и Ta методом хроматографии на бумаге ватман № 1 (25×1 *см*) и установлено, что наилучшим проявителем является смесь метилэтилкетон — 10*M* HCl (75 : 25). 5—10 *мл* р-ра, содержащего 10—25 γ каждого из указанных элементов в форме окиси наносят на полосу бумаги на расстоянии 3,5 *см* от края и хроматографируют в нисходящем потоке в камере насыщ. парами проявителя. Радиохим. методом (с Nb^{95} и Ta^{182}) установлено, что кол-во Nb, удерживаемого в полосе Ta, составляет ~1%; кол-во Ta, перемещающегося вместе с Nb, составляет <0,5%. Значение R_f для Nb и Ta, соответственно, 0,78 и 0,11. Присутствие $H_2C_2O_4$ снижает эффективность разделения. При помощи указанного проявителя осуществлено также разделение Ti, Nb и Fe или Ta, Nb и Fe. Произведено разделение Nb и Ta (50 *мг*) на колонке целлюлозы (в форме суспензии в указанном проявителе). Nb практически присутствует (>90%) в первых 40 *мл* вытекающего р-ра; в фракции 30—80 *мл* обнаружено 3,6% Ta. При двух последовательных вымываниях извлекают >99,9% Nb. Т. Леви

15787. Обнаружение хрома. Ваносси (Identificacion del cromo. Vanossi Reinaldo). An Soc. cient. argentina, 1955, **160**, № 1—3, 37—52 (исп.)

Метод обнаружения Cr основан на его переводе в CrO_4^{2-}, экстракции последнего этилацетатом (I) в присутствии HCl (II) и Br_2 с последующим действием H_2O_2 или дифенилкарбазида (III). Пробу сплавляют с Na_2O_2 в присутствии NaOH или без него в Ag-тигле. Плав растворяют в кипящей воде и р-р центрифугируют. К р-ру прибавляют 30—50 *мг* Br_2, кипятят 20—30 сек., выпаривают до 1—3 *мл*, нейтрализуют и смешивают с II в таком отношении, чтобы конечная конц-ия HCl была 2 *M*. Экстрагируют при 10—12° двумя объемами I. Экстракт промывают $^1/_5$ объемом I до 1,5 *M* II, выпаривают досуха, а остаток выпаривают сначала с несколькими каплями HNO_3, а затем с несколькими каплями HNO_3 и $HClO_4$ (IV) (для удаления J, Os, Ru, Hg, Se, Re). Остаток обрабатывают 1,5—2 *мл* воды, 2 каплями Br_2, избыток (2 капли) 4 *M* NaOH (из расчета на кол-во, необходимое для получения р-ра) кипятят 15—30 сек. и отделяют осадок центрифугированием. К р-ру прибавляют 4 *M* IV (конечная конц-ия 0,8 *M*) и удаляют Br_2 нагреванием. К р-ру, охлажд. до 10—12°, прибавляют достаточное кол-во I и 2—3 капли 3%-ной H_2O_2. Синяя окраска указывает на присутствие Cr. При наличии в первичной пробе <1—2 γ Cr (р-р в I бесцветный) выполняют р-цию с III: прибавляют 1—2 *мл* ~0,5 *M* IV и 0,2 *мл* 0,5%-ного р-ра III в 96%-ном спирте. При наличии 0,2—0,6 γ Cr слой I окрашивается в красный цвет. В присутствии Mo (слой I окрашен в синий или зеленый цвет) прибавляют каплю 0,05 *M* $H_2C_2O_4$. Желтовато-коричневая окраска водн. фазы указывает на наличие V. Н. Туркевич

15788. Определение содержания хрома в белых сажах. Применение радиоактивного хромового ангидрида. Гуэрески, Ромита (Ricerche sul tenore du cromo dei «neri di alluminio», Impiego di anidride cromica radioattiva. Guerreschi L., Romita R.), Alluminio, 1956, **25**, № 7—8, 333—336 (итал.; рез. англ., нем., франц., русс.)

Предварительными опытами с использованием $Cr^{51}O_3$ показано, что содержание Cr в различных сортах белой сажи, полученных при одинаковых условиях электрохим. процессов, практически постоянно. Содержание Cr зависит от конц-ии электролита, продолжительности электролиза, напряжения и характера осадка. Т. Леви

15789. Определение молибдена и вольфрама. IX. Определение вольфрама в виде вольфрамата бария. X. Фотометрическое определение молибдена с помощью этилксантогената. Лян Шу-цюань, Сюй Бао-юнь (鉬及鎢之測定. IX. 用鎢酸鋇法測定鎢.X.用乙黄原酸鉀測定鉬之比色法. 梁樹權, 徐葆筠), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta Chim. Sinica, 1956, **22**, № 2, 93—102; № 3, 171—176 (кит.; рез. англ.)

IX. Критически изучен известный метод определения W осаждением его в виде $BaWO_4$. Для получения хороших результатов рекомендуется производить осаждение $BaWO_4$ из кипящего р-ра при pH 7,2—8 большим избытком $BaCl_2$ (конц-ия $BaCl_2$ в р-ре после осаждения $BaWO_4$ должна быть 0,8—2 *мм*) и прокаливание осадка при 500—900°. Высушивание осадка при 105 или 150° вследствие неполного удаления окклюдированной воды всегда ведет к завышенным результатам. Содержание CO_3^{2-} и Cl^- в осадке оказалось ничтожно малым, так что нет необходимости спец. предохранения р-ров от CO_2. Из изученных солей NH_4^+, K и Na наибольшее влияние на результаты определения W оказывает KCl, наименьшее CH_3COONa и CH_3COONH_4. Определяемый минимум 6 *мг* WO_3.

X. С целью разработки колич. метода определения Mo изучена известная р-ция Mo с этилксантогенатом. Ксантогенатный комплекс Mo (I) образуется при pH 1,11—1,56 и в водн. р-ре устойчив в течение 1 мин.; добавление ацетона (2—25%) не повышает его устойчивости. Изучена экстракция I в петр. эфир (II), бензол (III), толуол (IV), хлороформ (V), четыреххлористый углерод (VI), хлорбензол (VII), диэтиловый эфир (VIII), изоамиловый спирт (IX), амилацетат (X), изобутилметилкетон (XI). I наиболее устойчив в II и IV. Окраска I устойчива в III—14 мин., в V—10 мин., в VII—7 мин., в VI—6 мин., в VIII—XI не появляется совсем. Кол-ва экстрагированного Mo различны для различных р-рителей. Закон Бера соблюдается в следующих интервалах конц-ий Mo: 0—0,4 (VII), 0—0,3 (III, IV), 0—0,2 *мг* (V, VI). II может применяться для определения Mo только в низких конц-иях. Сообщение VIII см. РЖХим, 1953, 7094. Резюме авторов

15790. Быстрый метод определения вольфрама в сталях по вторичным рентгеновским спектрам. Дpaгoкoупил (Pychra analysa wolframu v ocelích pomocí sekundárni roentgenové emisní analysy. Drahokoupil Jiří), Hutnické listy, 1956, **11**, № 4, 233—237 (чеш.; рез. русск. нем., англ., франц.)

Описан метод определения W по вторичным рентгеновским спектрам, имеющий преимущества перед ранее применяемыми методами по быстроте выполнения анализа. Приведен пример анализа трех марок сталей с содержанием 4, 9 и 18% W. Продолжительность анализа 30—90 сек., что позволяет контролировать W в сталях по ходу плавки. Погрешность метода ~1%. Показана возможность одновременного определения W, Ni Mn, Cr, V. В. Педанова

15791. Об условиях образования и фотоколориметрирования вольфрамо-роданидного комплекса. Финкельштейн Д. Н., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 911—915

Исследована р-ция восстановления W (6+) до W (5+) при помощи $TiCl_3$ и установлено, что для устранения наложения собственной окраски восстановителя при фотоколориметрировании следует применять фиолетовый светофильтр (ФС7) с областью пропускания

300—440 *мμ*. При измерениях на приборах дифференциального типа рекомендуется пользоваться чувствительным нуль-гальванометром типа М91А, ГПЗ-47. Для восстановления W(6+) в кол-ве, соответствующем 0,005—3 *мг* WO_3 в 50 *мл*, достаточно 1 *мл* 1%-ного р-ра $TiCl_3$; при увеличении конц-ии $TiCl_3$ в 2—3 раза чувствительность р-ции и его точность возрастают в 3 раза. При конц-ии WO_3 1,10 и 60 *мг/л* молярный коэфф. экстинкции составляет соответственно 6500, 6400 и 5900. В среде H_2SO_4 максим. интенсивность окраски достигается при кислотности 4,5 н., окраска устойчива 2—3 часа. При содержании $WO_3 \leqslant 3$ *мг* в 50 *мл* достаточно присутствия 0,5 *г* NH_4SCN. При малом кол-ве W рекомендуется добавлять реактивы в строгой последовательности: NH_4SCN, HCl, $TiCl_3$; интервал между прибавлением реактивов соответствует 2—3 мин. При $\geqslant 2$ *мг/л* WO_3 порядок внесения реактивов не имеет значения. Константа нестойкости окрашенного комплекса, определявшаяся по величине избыточной $[SCN^-]$ и по отклонению от закона Бера, равна соответственно $2{,}9 \cdot 10^{-2}$—$3{,}2 \cdot 10^{-2}$ и $2{,}3 \cdot 10^{-2}$— $2{,}8 \cdot 10^{-2}$. Подтверждено отсутствие помех за счет Al^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{4+}, SO_4^{2-} и PO_4^{3-}; 1—25 *мг* F^- дают такую же оптич. плотность, как 0,004—0,006 *мг* WO_3. В отсутствие других окислителей $\leqslant 1{,}5$ *мг* As (5+) и $\leqslant 5$ *мг* Sb (5+) не мешают определению W при добавлении 1 *мл* 1%-ного р-ра $TiCl_3$, дальнейшее увеличение конц-ии $TiCl_3$ дает возможность вести определение $> 0{,}1$ *мг* WO_3 в 50 *мл* в присутствии бо́льших кол-в As (5+) и Sb(5+). Влияние V исключают введением его в р-р сравнения или расчетным путем, влияние Mo — расчетным путем; Cr (6+) предварительно восстанавливают спиртом (при кипячении) или (на холоду) обработкой H_2O_2 и $KMnO_4$ (или компенсационным способом). Т. Леви

15792. Определение урана в виде йодата уранила. Венугопалан (Determination of uranium as uranyl iodate. Venugopalan M.), Z. analyt. Chem., 1956, 153, № 3, 187—188 (англ.)

Изучена р-ция осаждения U в виде $UO_2(JO_3)_2$ с целью выяснения возможностей ее применения для колич. определения U. Определенный объем стандартного р-ра $(CH_3COO)_2UO_2$ помещали в стакан, нагревали до 60—65°, при перемешивании прибавляли известное кол-во титрованного насыщ. р-ра $NaJO_3$ и охлаждали. Осадок отфильтровывали через предварительно взвешенный тигель Гуча (№ 5), промывали свободной от растворимых йодатов водой, сушили 2—3 часа при 110° и взвешивали. Фильтрат, содержащий избыток йодата, титровали р-ром $Na_2S_2O_3$. Вычисляли содержание U по весу осадка $UO_2(JO_3)_2$ и по кол-ву прореагировавшего йодата и результаты сравнивали. При определении микроколичеств U осадок $UO_2(JO_3)_2$ растворяли в HCl и титровали методом с хлористым йодом. Во всех случаях получены хорошие результаты. Присутствие минер. к-т (HNO_3, H_3PO_4 и др.), а также Cl^-, NO_3^- мешает. Ф. Судаков

15793. Определение урана в присутствии редкоземельных элементов с помощью мореллина. Саксена, Сешадри (Estimation of uranium in the presence of rare earths with morellin. Saxena G. M., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 8, B 480 (англ.)

Найдено, что мореллин является хорошим реагентом для спектрофотометрич. определения солей UO_2^{2+}. При pH ~7 определению мешают редкоземельные элементы (РЗЭ), если последние присутствуют в кол-вах, больших, чем U. При pH $\leqslant 6{,}3$ влияние РЗЭ меньше (присутствие 4 *мг* РЗЭ цериевой подгруппы на 1 *мг* U определению не мешает). Оказывает влияние также разбавление р-ра. 1 *мг* U можно точно определить в присутствии 4 *мг* РЗЭ цериевой подгруппы, тогда как 0,1 *мг* U без ошибок определяется лишь в присутствии 2 *мг* РЗЭ. Р. Моторкина

15794. Экстракция нитрата уранила при помощи органических растворителей. I. Экстрагирование метилизобутилкетоном. Каччари, Де-Леоне, Фиццотти, Габальо (Estrazione di nitrato di uranile con solventi organici. Con metil-isobutilchetone. Cacciari A., De Leone R., Fizzotti C., Gabaglio M.), Energia nucleare, 1956, 3, № 3, 176—181 (итал.)

При изучении процесса экстракции $UO_2(NO_3)_2$ при помощи метилизобутилкетона из среды HNO_3 в присутствии $NaNO_3$ установлено, что зависимость между коэфф. распределения *m* и нормальностью $NaNO_3$, при начальной конц-ии U в водн. фазе 100 *г/л* и содержании HNO_3 1, 2, 3 и 4 *M*, может быть выражена, с хорошим приближением, ур-нием $\lg m = Ax + B$, где *x* — нормальность р-ра по NO_3^-, а *A* и *B* — константы (при 1 н. HNO_3 *A* для $NaNO_3$ 0,22, для $Ca(NO_3)_2$ 0,275, $B = -0{,}83$; при 2 н. HNO_3 *A* для $NaNO_3$ 0,18, для $Ca(NO_3)_2$ 0,225, $B = -0{,}50$; при 3 н. HNO_3 *A* для $NaNO_3$ 0,15, для $Ca(NO_3)_2$ 0,18, $B = -0{,}28$; при 4 н. HNO_3 *A* для $NaNO_3$ 0,13, для $Ca(NO_3)_2$ 0,15, $B = -0{,}11$). Коэфф. распределения (кривые равновесия построены для конц-ии U и HNO_3 соответственно 200 *г/л* и 2,5 *M*) снижаются с 0,99 до 0,40 при конц-ии $NaNO_3$ 3,6 н. и с 1,21 до 0,50 при конц-ии $Ca(NO_3)_2$ 3,13 н., в присутствии $Fe(NO_3)_3$, зачастую сопровождающего $UO_2(NO_3)_2$, при содержании Fe в водн. фазе 5 *г/л*, в присутствии 1 н. HNO_3, коэфф. распределения составляет $0{,}5 \cdot 10^{-4}$; при добавлении $Ca(NO_3)_2$ (2*M*) коэфф. распределения повышается до $8{,}5 \cdot 10^{-4}$; добавление нитрата не снижает степени чистоты экстрагируемого продукта. При снижении конц-ии HNO_3 до 0,1 н. коэфф. распределения снижается до $6{,}5 \cdot 10^{-4}$. В присутствии SO_4^{2-} снижается коэфф. распределения, в присутствии PO_4^{3-} образуется осадок UO_2HPO_4. Присутствие Fe^{3+} предотвращает образование осадка, но при повышении pH начинает образовываться осадок $FePO_4$. При эквимолекулярных кол-вах Fe^{3+} и PO_4^{3-} образование осадка может быть устранено (pH < 2 при конц-ии обоих компонентов 0,01 *M* < 1 при 0,03 *M*), но коэфф. распределения $UO_2(NO_3)_2$ снижается. Cl^- (при конц-ии до 0,2 *M*) не влияет на экстракцию $UO_2(NO_3)_2$, но присутствие Cl^- повышает степень экстракции Fe^{3+}. Т. Леви

15795. Потенциометрическое определение урана в инертной атмосфере при помощи сульфата трехвалентного железа. Фернандес-Челлини, Алонсо-Лопес (Determinación potenciométrica de uranio en atmósfera inerte con sulfato férrico. Fernández Cellini R., Alonso López J.), An. Real soc. española fís y quím., 1956, B52, № 3, 163—168 (исп.; рез. англ.)

Потенциометрич. метод определения U (4^+) ($\geqslant 5$ *мг*) основан на его титровании 0,1—0,01 н. р-ром $Fe_2(SO_4)_3$ в инертной атмосфере (N_2) на описанном ранее приборе (Hauser R., Tesis, Zurich, 1950 с насыщ. к.э. и блестящим Pt-электродом. Р-р UO_2SO_4 предварительно пропускают через Cd-редуктор (восстановление U (6+) до U (4+)). N_2 очищают пропусканием через р-р, состоящий из 200 *г* NH_4Cl, 500 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2CO_3$, 500 *мл* конц. NH_4OH и 100 *мл* воды. Установлено, что конц-ия H_2SO_4 в титруемом р-ре должна составлять $\geqslant$ 0,05 н.; при ~5 *мг* U оптимальные результаты получены при конц-ии H_2SO_4 0,1 н. Описанный метод применим для анализа минералов группы отунита; для удаления фосфатов анализируемый р-р фильтруют через колонку ионита амберлит IR-120. Относительна погрешность определения 6—60 *мг* U составляет от +10,30 до −9,9%. Т. Леви

15796. Полярографическое определение рения в растворах. Арефьева Т. В., Позднякова А. А., Пац Р. Г., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1956, № 12, 94—98

При полярографировании Re на фоне 4 н. HCl и 4 н. $HClO_4$ в присутствии 0,005% желатины наблюдаются хорошо выраженные волны соответственно при 0,25—0,30 и —0,4 *в*, для которых сохраняется прямая зависимость между высотой волны и конц-ией при содержании $Re \geqslant 5$ *мг/л*. При полярографировании Re на фоне 5 н. H_2SO_4 также образуется хорошо выраженная волна, при —0,3 *в* сохраняется прямая зависимость между высотой волны и конц-ией при содержании $Re \geqslant 1$—2 *мг/л*. При полярографировании Re на фоне фосфатного буферного р-ра (pH 7—9) появляется хорошо выраженная каталитич. волна при —1,45 *в* и сохраняется прямая зависимость при конц-ии $Re \leqslant 10^{-6}$—$2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, что соответствует 0,2—0,5 *мг/л* Re. Присутствие 10-кратного кол-ва Mo и 4-кратного кол-ва Cu во всех случаях не мешает определению Re. Ca мешает при определении малых кол-в Re (5—10 *мг/л*) на фоне 4 н. HCl и 4 н. $HClO_4$, если его содержание в р-ре > 1—2 *г/л*.

Р. Моторкина

15797. Фотометрическое определение железа с помощью 2-ацетоацетилпиридина. Хара, Омори (2-acetoacetylpyridine による鉄の光度定量. 原正, 大森弘), 同志社工學會誌, Досися когаку кайси, Doshisha Engng Rev., 1956, 7, № 1, 27—32 (япон.; рез. англ.)

Синтезирован и применен в качестве реактива для определения микроколичеств Fe 2-ацетоацетилпиридин (I), образующий с Fe^{3+} комплекс в молярном соотношении 1 : 2, экстрагируемый бензолом из водн. р-ра при pH ~ 3,0—4,5 и имеющий максимум светопоглощения при 400 *мμ*. Р-р, содержащий ~7—100 γ Fe, помещают в делительную воронку, pH р-ра доводят ацетатным буферным р-ром (0,2 *M* CH_3COOH + 0,2 *M* CH_3COONa) до ~ 3,0—4,5, прибавляют 10 *мл* р-ра I (1 *г* I растворяют в 500 *мл* бензола), встряхивают в течение 8 мин., удаляют водн. слой и измеряют светопоглощение бензольного слоя при 400 *мμ* на спектрофотометре, применяя в качестве нулевого р-ра р-р реактивов без Fe. Указанным методом достаточно точно определяют 40 γ Fe в присутствии 200 γ Mn, Ti и Mo; 1000 γ Cu, Ni, Al, U и Co; 10 000 γ Zn и Mg; 500 γ NaF; 1000 γ KH_2PO_4; 1 000 000 γ KCl и Na_2SO_4.

Р. Моторкина

15798. Бета-резорциловая кислота как реактив для спектрофотометрического определения трехвалентного железа. Виварелли (L'acido beta-resorcilico quale reattivo spettrofotometrico per la determinazione del ferro ferrico. Vivarelli S.), Chimica e industria, 1956, 38, № 6, 461—465 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучена возможность применения β-резорциловой к-ты (I) для спектрофотометрич. определения Fe^{3+}; установлено, что в интервале pH 2,7—3,3 комплекс Fe^{3+} с I может быть использован для определения Fe^{3+}. Максимум поглощения комплекса — при 510 *мμ*; методом непрерывных изменений показано, что максим. интенсивность окраски комплекса соответствует мол. соотношению $Fe^{3+} : I = 1$. Константа неустойчивости комплекса, вычисленная на основе данных спектрофотометрич. измерений, составляет $6{,}3 \cdot 10^{-6}$. К 5—10 *мл* р-ра, содержащего 0,025—1,12 *мг* Fe^{3+}, добавляют 5 *мл* насыщ. р-ра I (0,017 *M* при ~ 20°), устанавливают ацетатным буферным р-ром pH на требуемом уровне, разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют. Описанный метод применим для определения 1—45 *γ/мл* Fe. Изучены помехи со стороны различных катионов и анионов в присутствии различных реактивов на Fe и установлено, что описанный метод является наиболее пригодным для определения Fe^{3+}.

Т. Леви

15799. Нитрозорезорцинмонометиловый эфир как реактив на железо и кобальт. Пич (Nitrosoresorcinol monomethyl ether as a reagent for iron and cobalt. Peach S. M.), Analyst, 1956, 81, № 963, 371—373 (англ.)

Fe (2+) образует с нитрозорезорцинмонометиловым эфиром (3-метокси-5-нитрозофенол) (I) зеленого цвета комплекс, растворимый в воде, изоамиловом и *н*-бутиловом спиртах. Co образует с I комплекс красно-коричневого цвета, нерастворимый в воде, но растворимый в различных спиртах и бензоле. Fe (3+), Cu и Ni также образуют комплексы коричневого цвета, но, благодаря низкой чувствительности р-ции, они не мешают спектрофотометрич. определению Fe и Co. Для получения I растворяют 12,5 *г* *м*-метоксифенола в 60 *мл* метилированного спирта, добавляют р-р 10 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды, охлаждают смесь до 5°, при помешивании приливают 10 *мл* HCl, уд. в. 1,18, разбавляют ледяной водой до 250 *мл* и через час отфильтровывают осадок, из которого перегонкой с водяным паром получают зеленые игольчатые кристаллы I. Для определения Fe (2+) 0,1 *г* кристаллов I растворяют в 25 *мл* лед. CH_3COOH или ацетона и аликвотную порцию р-ра (0,5 *мл*) приливают к 10 *мл* разб. р-ра Fe (2+) и измеряют светопоглощение р-ра (pH ~ 2) при 700—710 *мμ*. Окраска развивается в течение 10 мин. и не изменяется в последующие 2 часа. В присутствии Fe (3+) измерение светопоглощения р-ра производят не позднее, чем через 10 мин. во избежание восстановительного действия I. Малая чувствительность I к Fe (3+) позволяет определять Fe (2+) при 3-кратном избытке Fe(3+); Ni и Cu не мешают при 10-кратном избытке. При значительном избытке Co осадок Co отделяют, но можно определить суммарную величину поглощения, а затем, разрушив комплекс Fe(2+) конц. HCl, по разности вычислить содержание Fe (2+). Метод применен для определения Fe в дюрали. При определении Co комплекс экстрагируют 10 *мл* бензола, измеряют светопоглощение экстракта (pH 6—8) при 380 *мμ*. Чувствительность р-ции высока; при содержании 0,001 *г* Co в 1 *л* образуется видимый осадок. В присутствии больших кол-в Fe (сплавы) комплекс Fe разрушают HCl, р-р экстрагируют бензолом и экстракт промывают HCl. В водн. слое определяют Fe после нейтр-ции р-ра с помощью NH_4OH с последующим подкислением CH_3COOH и восстановлением SO_2, без дополнительного добавления I. Если сплав содержит Ni, то после растворения сплава в царской водке р-р разбавляют, обрабатывают SO_2, добавив I, подщелачивают NH_4OH и Co экстрагируют бензолом; экстракт промывают водой и разб. к-той. Ю. Мочалова

15800. К вопросу отделения железа при химическом анализе. Блешинский С. В., Абрамова В. Ф., Нагаева А. Г., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1956, вып. 7, 19—21

При отделении Fe методом электролиза с Hg-катодом вместо Pt-спирали в качестве анода применена Pb-спираль. Pb-спираль изготовляют из Pb-проволоки диам. 5 *мм* и отформовывают, помещая ее в электролизер с 50 *мл* воды, подкисленной 1 каплей H_2SO_4, и пропуская ток в течение 0,5 часа. Электролитич. разделение производят в р-ре H_2SO_4 при 6—7 *в* и 12 *а*; при указанной силе тока р-р, содержащий 0,16 *г* Fe_2O_3 (в 70 *мл*), количественно освобождается от Fe в течение 15 мин. Полноту электролиза проверяют качеств. р-цией с красной кровяной солью. После электролиза, не отключая источника тока, открывают кран, сливают жидкость, а ртуть и внутреннюю часть сосуда промывают несколько раз водой. Жидкость с промывными водами употребляют для анализа. Описанный электролизер испытан при анализе большого кол-ва объектов и показал простоту обращения с ним и надежность в работе.

Р. Моторкина

15801. **Сравнение различных методов удаления ионов трехвалентного железа при определении серы в пирите.** Эфрос С. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 91—101

Изучены следующие методы удаления Fe^{3+}: 1) осаждение аммиаком, 2) восстановление металлич. алюминием, 3) восстановление аскорбиновой к-той, 4) фильтрование через ионообменник и 5) осаждение $BaSO_4$ без отделения Fe^{3+} с последующим осаждением и растворением $Fe(OH)_3$ в HCl. Найдено, что 3-й и 4-й методы имеют преимущества по сравнению с другими методами; по мнению автора, содержание S в пирите, определенное 3-м и 4-м методами, дающими более высокие результаты по сравнению с другими рассмотренными методами, ближе к действительному содержанию S. 3-й метод, требующий на восстановление Fe всего 5—10 сек., рекомендуется автором наряду с проверенным 4-м методом при определении S в пирите. Р. Моторкина

15802. **О раздельном определении трех- и двухвалентного железа в растворе.** Хосикава (EDTAによるFe^{3+},Fe^{2+}混合液中両者の分別定量法について.星川玄晃),分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 9, 582—583 (япон.)

15803. **Исследование оксидиметрического определения двухвалентного железа в присутствии бромида.** Шефер, Грюн (Studie zur oxydimetrischen Eisen (II)-Bestimmung in Gegenwart von Bromid. Schäfer H., Gruehn R.), Z. analyt. Chem., 1956, **152**, № 1—3, 172—177 (нем.)

При титровании Fe (2+) перманганатом калия возникают р-ции сопряженного окисления (СО) бромида с выделением свободного Br_2, искажающая результаты анализа. Добавление Mn^{2+} (р-р Циммермана-Рейнгардта) улучшает, но полностью не устраняет р-ции СО. В присутствии N-метилдифениламина сульфокислоты наблюдается более отчетливый переход окраски. Р-ция СО бромида при титровании Fe(2+) бихроматом калия также влияет на точность титрования. Указан вероятный механизм протекания р-ции СО в этом случае. Наилучшие результаты получаются при титровании Fe(2+) 4-валентным Ce; в этом случае р-ция СО бромида не имеет места. Ошибка титрования порядка $\pm 0{,}3\%$. И. Ефимов

15804. **Качественные цветные реакции на никель и кобальт методом растирания и определение чувствительности реакций.** Ахмедли М. К., Гашимова Т. Э., Жирова Л. Ф. Элми эсәрләр Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1956, № 3, 17—40 (рез. азерб.)

Изучены цветные р-ции солей Ni^{2+} и Co^{2+} (анионы — Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, CO_3^{2-}) с тиомочевиной (I), тиосемикарбазидом, NH_4SCN, $(NH_4)_2MoO_4$, Na_2WO_4, NH_4VO_3 и определена чувствительность р-ций с различными разбавителями (NaCl, Al_2O_3, MgO, SiO_2); цвет получаемых соединений зависит от аниона соли Ni^{2+} и Co^{2+}; наиболее чувствительные р-ции: $NiCl_2$ с I (открываемый минимум 0,98 γ Ni^{2+}, предельная конц-ия 1 : 1 000 000, наилучший разбавитель NaCl); $Co(CH_3COO)_2$ с NH_4SCN (открываемый минимум 0,03 γ CO^{2+}, предельная конц-ия 1 : 33 000 000, наилучший разбавитель NaCl). Для открытия Ni^{2+} и Co^{2+} при совместном присутствии пробу слегка растирают с I, увлажняют, каплю полученного р-ра наносят на фильтровальную бумагу, на влажное пятно помещают каплю р-ра диметилглиоксима; розовое пятно или кольцо в центре указывает на присутствие Ni^{2+}, синее кольцо по краям — на присутствие Co^{2+}. А. Зозуля

15805. **Разделение кобальта и никеля.** Фортунатов Н. С., Михайловская В. И., Назаренко Ю. П., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 4, 536—541.

Предлагаемый метод основан на свойстве $Co(OH)_3$ осаждаться при более низком значении pH, чем $Ni(OH)_3$. Буферными смесями служат р-ры катионов Al или Cu, равновесные со своими гидроокисями. К р-ру, содержащему Co и Ni, добавляют $Al(OH)_3$ (или $Cu(OH)_2$) и окислитель (Cl_2 или $HClO_4$) при 70° (кол-во $Al(OH)_3$ — 2-кратное по отношению к Co (в эквивалентах), окислителя — небольшой избыток). Осадок $Co(OH)_3$ отделяют от р-ра (р-р A), промывают горячей водой и растворяют под действием SO_2(р-р B). Из р-ра B, нейтрализованного Na_2CO_3 до pH$\sim$5, после отделения осадка $Al(OH)_3$ выделяют чистый Co, добавляя Na_2CO_3 до pH 7,5. В р-р A, содержащий Ni и Al (или Cu), добавляют Na_2CO_3 (до pH 6) и окислитель (Cl_2); нагревают его 15 мин., выдерживают при помешивании 1 час и отделяют осадок $Al(OH)_3$. Из фильтрата осаждают чистый Ni в форме $NiCO_3$. Р. Ларина

15806. **Фотометрическое микроопределение кобальта в виде роданида трибутиламмония.** Циглер, Глемзер, Прейслер (Die photometrische Mikrobestimmung des Kobalts als Tributylammoniumrhodanid. Ziegler Max, Glemser Oskar, Preisler Eberhard), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1526—1530 (нем.; рез. англ., франц.)

При анализе сталей, содержащих $\sim$0,1% Co, и при проверке чистоты реактивов Co определяют фотометрированием окраски три-*н*-бутиламмонийроданокобальта при 620 *мμ*. 5 *мл* р-ра, содержащего до 25 *мг* Co, перемешивают с 2 *мл* ацетатного буферного р-ра (pH 5,2), 2—5 каплями 20%-ного р-ра KF, 2,5 каплями 20%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$ и 0,5 *мл* 50%-ного р-ра KSCN. Добавляют 5 капель р-ра ацетата трибутиламмония (10 *мл* три *н*-бутиламина смешивают с 17 *мл* лед. CH_3COOH, разбавляют до 50 *мл* водой, встряхивают с активированным углем и фильтруют). Осадок экстрагируют несколько раз амиловым спиртом (1,5 *мл*), разбавляют экстракт амиловым спиртом до 2 *мл* и фотометрируют. В присутствии Fe до 200 *мг* (Co : Fe = 1 : 20 000) добавляют сухой KF. Cu восстанавливают р-ром $Na_2S_2O_3$. Макс. ошибка 2%. Н. Чудинова

15807. **Хроматографическое определение кобальта в присутствии мешающих ионов с применением ионообменников. Сообщение I. Качественное определение кобальта в присутствии железа (3+).** Алесковский В. Б., Хейфец З. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 120—126

Описанный ранее метод (Науч. техн. конференция. Тезисы докладов. Госхимиздат, 1955, стр. 42) применен для открытия Co^{2+} в присутствии Fe (3+) с использованием KSCN в качестве проявителя хроматограмм. Для маскировки роданида Fe^{3+} использованы фосфорнокислый, углекислый и щавелевокислый анионообменники; последний дает менее четкое открытие Co^{+2} по сравнению с первыми; при использовании колонки с фосфорнокислым анионообменником открывают 1 γ Co^{2+} в 1 капле р-ра при 500-кратном избытке Fe(3+). А. Зозуля

15808. **Использование метода с нитрозо-R-солью для определения кобальта в рудах.** Герин (The nitroso-R salt method for the determination of cobalt in ores. Guerin B. D.), Analyst, 1956, 81, № 964, 409—416 (англ.)

Для определения Co к навеске руды 0,2 *г* добавляют 15 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,42) и кипятят 10 мин. в покрытом стеклом стакане. После добавления 5 *мл* смеси к-т (по 150 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,75 и H_2SO_4 уд. в. 1,84 в 1 *л* р-ра) выпаривают до паров SO_3. К охлажд. смеси приливают 50 *мл* воды и после нагрева до растворения солей добавляют 30 *мл* р-ра CH_3COONa(500 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 1 *л* р-ра) и 50 *мл* 1% водн. р-ра нитрозо-R-соли. После 1-минутного кипячения приливают 20 *мл* разб. HNO_3 (1 : 1) и нагревают еще 1 мин. Охлажд. р-р разбавляют до 200 *мл*, отфильтровывают половину р-ра

в стакан, в котором вели растворение, после предварительного промывания его несколькими *мл* фильтрата. Разность оптич. плотности р-ров руды и стандартного (полученного растворением 0,1 или 0,2 *г* чистого Co в HNO_3 (уд в. 1,42), добавлением 10 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1), выпариванием до паров SO_3 и разбавлением до 1 *л*) измеряют при 578 *мμ*. При повышении конц-ии Co от 1,5 до 6,0 *мг* длину кюветы уменьшают с 4 до 1 *см*.
Б. Товбин

15809. Определение малых количеств никеля с помощью α-фурилдиоксима. Тейлор (Determination of small quantities of nickel with α-furildioxime. Taylor C. G), Analyst, 1956, **81**, № 963, 369—371 (англ.)

Разработан метод определения Ni (1—10 γ) в р-рах Pu, основанный на р-ции Ni с α-фурилдиоксимом (I). Образующийся комплекс растворим в $CHCl_3$, причем красная окраска комплекса в органич. слое переходит в желтую; максимум светопоглощения р-ра лежит при 435 *мμ*; молярный коэфф. экстинкции 15,400. Fe(2+) с I образует комплекс в тех же условиях, поэтому Fe(2+) окисляют с помощью $K_2Cr_2O_7$ до Fe(3+) и Fe (3+) связывают в цитратный комплекс; таким образом определяют Ni в присутствии до 500 γ Fe. Введение в анализируемый р-р цитрата Na предотвращает также мешающее влияние UO_2^{2+} и Pu. Cr(3+) и Cr (6+) определению не мешают. При конц-ии солей щел. металлов до 0,1 *M* следует увеличивать время встряхивания при экстрагировании. При определении Ni часть р-ра, содержащую от 0 до 20 γ Ni (pH<1), помещают в 50-*мл* делительную воронку, добавляют 0,05 *мл* 1 н. $K_2Cr_2O_7$, 5 *мл* 10%-ного р-ра цитрата Na, 0,06 *мл* 1%-ного р-ра I в 50%-ном спирте и 0,5 *мл* NH_4OH уд. в. 0,88. Смесь трижды экстрагируют небольшими порциями (7 *мл*) $CHCl_3$, встряхивая по 200 раз. Экстракты соединяют в 25 *мл* мерной колбе, разбавляют до метки $CHCl_3$ и немедленно измеряют светопоглощение р-ра на адсорбциометре Спеккера с применением светофильтра Илфорд № 601. Содержание Ni находят по калибровочной кривой, построенной в тех же условиях по стандартным р-рам Ni (0,673 *г* $NiSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot6H_2O$ растворяют в 100 *мл* H_2O, добавляют 10 *мл* 5 *M* H_2SO_4 и р-р разбавляют до 1 *л*; 1 *мл* полученного р-ра содержит 100 γ Ni).
Ю. Мочалова

15810. Спектрофотометрическое определение микроколичеств бора. Поссидони-де-Альбинати, Родригес-Паскес (La valoracion espectrofotometrica de microcantidades de boro. Possidoni de Albinati Julia F., Rodriguez Pazques R. H.), An. Asoc. quím. argent., 1955, **43**, № 4, 215—226 (исп.; рез. англ.)

Изучен спектрофотометрич. метод определения микроколичеств B, основанный на возникновении окраски при взаимодействии H_3BO_3 с куркумином. Установлено, что для получения точных результатов р-р, в который введен куркумин, необходимо нагревать в термостатированной бане при 55—58°; окраска является более интенсивной при менее продолжительной сушке, вследствие чего рекомендуется пользоваться Pt-чашками, обладающими хорошей теплопроводностью. Предельная чувствительность составляет 0,00014 γ/*мл*; погрешность 0,06 γ. Метод использован для определения B в уране и его соединениях, а также в графите. Т. Леви

15811. Определение углерода в титане и титановых сплавах методом сожжения. Коделл, Норуиц, Шнейдер (Determination of carbon in titanium and titanium alloys by combustion. Codell Maurice Norwitz George, Schneider Edwin F.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 3, 218—222 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработан точный и быстрый метод, дана схема аппаратуры. Керамиковые лодочки и крышки прокаливают 2 часа при 1100°, охлаждают в эксикаторе. Реакционную трубку нагревают до 900°, пропуская слабый ток O_2, очищенного пропусканием над CuO при 750° и над ангидроном и аскаритом. Через несколько минут отсоединяют поглотительную систему (MnO_2—$CuSO_4$—ангидрон) и взвешивают колонку для поглощения CO_2 (после мгновенного контакта с атмосферой). Навеску 1 *г* (или 5 *г* при низком содержании C), промытую CCl_4 и высушенную при 50°, помещают в лодочку, присыпают 2 *г* гранулированного Pb и вводят в печь, пропуская слабый ток O_2. Присоединяют поглотительную систему, доводят скорость подачи O_2 до ~500 *мл/мин*. Сожжение продолжается 2—5 мин. Через 10 мин. после сожжения отсоединяют колонку (для поглощения CO_2) и через 5 мин. взвешивают (после мгновенного контакта с атмосферой). Параллельно ведут контрольный опыт с Pb. Расчет ведут по ф-ле: $C = 27{,}29\cdot(W-B)/M$, где *C*—кол-во (в %), *W* — вес CO_2 (в *г*); *B* — вес CO_2 (в *г*) при контрольном опыте, *M*—навеска в (*г*).
В. Шубко

15812. Газометрическое определение углерода в ферросплавах. Дюбокс (Determinacion gasometrica de carbono en aleaciones ferrosas. Dubox Eduardo), Industria y química, 1955, **17**, № 7, 411—418, 425 (исп.)

Прибор для определения C в ферросплавах состоит из кислородного баллона с редукционным вентилем, 2 промывалок (с натронным асбестом и конц. H_2SO_4) для очистки O_2, печи с трубкой для сожжения C, 1 промывалки, содержащей 20%-ную H_2SO_4, насыщ. $Cr_2O_7^{2-}$, для связывания SO_2 и газометрич. бюретки. 0,2—1 *г* пробы сжигают при 1050—1250° в токе O_2 (200 *мл/мин*). В бюретке измеряют кол-во образовавшегося CO_2. Погрешность метода ±2%. Н. Туркевич

15813. Метод определения фосгена при помощи анилина спектрофотометрией в ультрафиолетовой области. Крамметт (Ultraviolet spectrophotometric determination of phosgene with aniline. Crummett Warren B.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 410—412 (англ.)

При взаимодействии фосгена (I) с анилином (II) в водн. р-ре образуется 1,3-дифенилмочевина (III). Изучен спектр поглощения II и III в р-ре CH_3OH и установлено, что даже небольшие кол-ва III могут быть определены в присутствии относительно больших кол-в II в кислом р-ре в CH_3OH. Оба в-ва обладают максимумом поглощения при 254,5 *мμ*, но оптич. плотность III в 93,6 раза интенсивнее (из расчета на весовое кол-во), чем оптич. плотность II. Последний обладает отчетливым максимумом поглощения при 260,5 *мμ*, который можно использовать для определения II, не вступившего в р-цию с I. Исследуемый газ пропускают через 50 *мл* водн. р-ра II (конц-ия р-ра установлена с таким расчетом, чтобы 50 *мл* р-ра содержали 2 *мг* II на 1 *мг* I+ избыток 50 *мг*) с такой скоростью, чтобы за 1 мин. через р-р проходило ≤2 *мг* I. Р-р (+ осадок) переносят при помощи CH_3OH в колбу, добавляют 2 *мл*, конц. HCl, разбавляют CH_3OH до 25 *мл*, соответствующую аликвотную порцию (конечный р-р должен содержать ~0,5 *мг* III на 100 *мл* CH_3OH) разбавляют до 100 *мл*. Снимают спектр поглощения порции полученного р-ра в 1-*см* кювете в интервале 300—240 *мμ*. Определяют оптич. плотность при 260,5 *мμ* и умножают на соотношение оптич. плотностей (*R*) для р-ра 50 *мг* II в 100 *мл* CH_3OH (с добавкой 1 *мл* HCl) при 254,5 *мμ* и 260,5 *мμ* (*R* 2,80). Полученный результат вычитают из показателя оптич. плотности при 254,5 *мμ* и получают оптич. плотность, обусловленную присутствием III (*A*). Кол-во I (в *мг* на 100 *мл* р-ра) вычисляют по ф-ле $x = A\cdot C\cdot 0{,}466$, где *C* — коэфф., определяемый делением показателя кон-ции р-ра чистой III на показатель его оптич. плотности ($C \cong 0{,}615$ *мг* на 100 *мл* на единицу оптич. плотности при употреблении 1-*см* кюветы),

0,466 — соотношение мол. весов I и III Кол-во I, поглощаемого водн. р-ром II при употреблении одного барботера, составляет >95%. Описанный метод дает более точные результаты, чем весовой (в частности, при анализе дымовых газов). Т. Леви

15814. **Количественное определение кремния в смеси с карборундом рентгеновским методом.** **Мовшович Б. И., Левандовская Н. Н.**, Завод. лаборатория, 1956, 22, № 7, 827—828

Разработана методика определения Si без применения эталона в пределах конц-ий от 1 до 90%. Из смеси SiC и Si при помощи цапон-лака изготовляют столбики диам. 1 *мм* и экспонируют в железном излучении на трубке БСВ-4 в течение часа с вращением в цилиндрич. камере диам. 57,3 *мм*. Спектры фотографируют на пленке «Рентген X». Чувствительность обнаружения Si 1%. Анализ производят по методу гомологич. пар, которые подобраны визуально. Ошибка анализа 3—5% при конц-ии Si до 25% и 5—10% при бо́льших конц-иях. Приведена таблица гомологич. пар линий. Рентгенограммы не содержат линий примесей, несмотря на применение технич. исходных материалов. Г. Кибисов

15815. **Спектрофотометрическое микроопределение кремния в катодном никеле.** **Ганн** (Spektralphotometrische Mikrobestimmung von Silicium in Kathodennickel. **Gann W.**), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 4, 254—262 (нем.)

Метод определения Si в никеле на основе р-ции образования молибденовой сини (РЖХим, 1953, 667) видоизменен для анализа небольших навесок; спектрофотометрич. измерения рекомендуется вести не при 765, а при 800 *мμ*. Навеску катодного Ni 20—50 *мг* растворяют в 1,25 *мл* разб. HNO_3 (1 : 1) при нагревании, добавляют 1,25 *мл* аминосульфокислоты (10 *г* в 100 *мл* водн. р-ра), добавляют NH_4OH до pH 4 (по конго или универсальному индикатору) и разбавляют р-р до 25 *мл*. По 10 *мл* полученного р-ра вносят в 2 колбы, содержимое первой колбы разбавляют до 25 *мл* (р-р сравнения), в другую вносят 0,25 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 3) и 2,5 *мл* р-ра $(NH_4)_2MoO_4$, через 5 мин. добавляют 7,5 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 3), встряхивают, вводят 0,6 *мл* р-ра $SnCl_2$ (250 *мг* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в конц. HCl и разбавляют до 25 *мл*), разбавляют до 25 *мл* и спектрофотометрируют в 2-*см* кювете спектрофотометра Цейсса. При <0,02% Si и употреблении навески Ru<25 *мг* р-р после нейтр. разбавляют не до 25 *мл*, а до 10 *мл*; 5 *мл* полученного р-ра вносят в колбу емк. 10 *мл* и далее ведут анализ, как описано выше, употребляя соответственно меньшие кол-ва реактивов. Определение продолжается ~ 30 мин. Конц-ию Si (в *мг/мл*) вычисляют по ф-ле $x = 0{,}573 \cdot 10^{-4}E$, где *E* — экстинкция. Закон Бера выполняется. Т. Леви

15816. **Колориметрическое определение азота в сталях.** **Дюбо, Майораль** (Determination colorimetrica de nitrogeno en aceros. **Dubox Eduardo J., Mayoral Angel M.**), An Asoc. quim. argent., 1955, 43, № 4, 227—237 (исп.; рез. англ.)

Изучено влияние различных факторов на результаты колориметрич. определения N в стали (природа к-ты, ее конц-ия, кол-во щелочи) и на этой основе разработан точный метод (расхождение <0,002, погрешность <0,025). Отгонку NH_3 осуществляют в колбе емк. 500 *мл*, снабженной капельной воронкой и холодильником; в качестве приемника применяют цилиндр Несслера. К навеске 0,5 *г* прибавляют 30 *мл* H_2SO_4 (1 : 2), нагревают до выделения паров SO_3, охлаждают, добавляют 40 *мл* воды, смесь помещают в дистилляционную колбу, приливают через воронку 50 *мл* 30%-ного р-ра NaOH при перемешивании и отгоняют 35 *мл* дистиллата. К дистиллату прибавляют 1 *мл* реактива Несслера, разбавляют до 50 *мл* и колориметрируют, пользуясь эталоном. Т. Леви

15817. **Метод разделения и определения нитритов и нитратов при совместном их присутствии.** **Дзотцоти С. Х.**, Уч. зап. Азерб. ун-та, 1956, № 4, 19—22

Предложена новая цветная р-ция на NO_2^-, основанная на образовании азокрасителя красного цвета, количественно извлекаемого органич. р-рителями (хлороформ). Указанная р-ция в общем идентична р-ции Грисса, только вместо сульфаниловой к-ты применен сульфодимезин (I), а вместо α-нафтиламина — альдоль-α-нафтиламин (II). Способность азокрасителя извлекаться хлороформом делает метод применимым для отделения малых кол-в NO_2^- от NO_3^-. Для открытия NO_2^- на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю исследуемого р-ра, 1—2 капли 2%-ного р-ра I в 20%-ной CH_3COOH, 1—2 капли 2%-ного спирт. р-ра II и 1 каплю $CHCl_3$. Красное кольцо на бумаге свидетельствует о присутствии NO_2^-. Для отделения NO_2^- от NO_3^- к 2 *мл* р-ра I прибавляют небольшими порциями исследуемый р-р, к полученной соли диазония прибавляют 1 *мл* р-ра II, фильтруют, фильтрат пропускают через тот же фильтр и к нему прибавляют 1 *мл* $CHCl_3$; неотделившаяся часть азокрасителя полностью переходит в слой $CHCl_3$. Для обнаружения NO_3^- бесцветный водн. слой выпаривают до 1—2 *мл*, на железную пластинку наносят 1 каплю конц. H_2SO_4 и по 1—2 капли исследуемого р-ра, р-ра I и р-ра II, сверху накладывают фильтровальную бумагу; красное пятно на бумаге свидетельствует о присутствии NO_3^-. Описанный метод специфичен, быстр, удобен и общедоступен, заслуживает особого внимания при полумикро- и микроанализах и может применяться для колориметрич. определения NO_2^- и NO_3^- при их совместном присутствии. Р. Моторкина

15818. **Определение нитратов в присутствии нитритов в разбавленных водных растворах.** **Уайт, Меррей** (The determination of nitrate in the presence of nitrite in dilute aqueous solution. **White E. G., Murray K. A.**), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, **9**, № 1, 66—70 (англ.; рез. африк.)

Определение NO_3^- в разб. водн. р-рах в присутствии NO_2^- методом с фенолдисульфокислотой дает недостаточно точные результаты; рекомендуется окислять NO_2^- до NO_3^- электролитич. способом. При электролитич. окислении NO_2^- у анода образуется NO_3^-, а у катода NH_3. Окисление ведут пластинчатыми Pt-электродами площадью 6,5 *см*². К р-рам $NaNO_2$ с низкой конц-ией (20 γ/*мл* нитритного N) добавляют для повышения электропроводности 0,2% H_2SO_4. При окислении $NaNO_2$ в среде 0,2% H_2SO_4 окислительно-восстановительный процесс заканчивается в течение 1 часа при разности потенциалов между электродами 12 *в*, сила тока снижается с 0,3 до 0,14 *а*. Анолит отделяют от католита при помощи тигля № 4 (емк. 50 *мл*). Анод помещают в тигле, высоту которого регулируют таким образом, чтобы при употреблении 35 *мл* р-ра $NaNO_2$ уровни жидкости в стакане и тигле совпадали. NO_2^- определяют в отдельной порции р-ра методом Грисса — Илосвая, окисляют до NO_3^- и общее содержание NO_3^- определяют методом с фенолдисульфокислотой. Б. Товбин

15819. **Новый колориметрический метод определения N_2O_3 в башенной и аккумуляторной серной кислоте.** **Балеев Л. В. и др.** (測定塔酸和蓄電池用硫酸中N_2O_3的新比色法. 巴列也夫 Л. В.等), 化學世界, Хуасюэ шидзе, 1956, № 9, 460—461 (кит.)

См. РЖХим., 1955, 29183.

15820. Ускоренный метод анализа цианамидного азота. **Набиев М. Н., Матвеев М. А., Шакиров Ю. И.,** Соц с. х. Узбекистана, 1956, № 8, 54—57

Для ускоренного определения цианамидного азота (I), необходимого при предуборочном удалении листьев хлопчатника, рекомендуются 3 метода: 1. В мерный цилиндр диам. 14 *мм* и емк. 25 *мл* наливают 1 *мл* исследуемого р-ра, 5 *мл* насыщ. р-ра $CuSO_4$ разбавляют до метки, энергично перемешивают 1 мин. и дают отстояться 2 часа. Затем по объему осадка графически определяют I. 2. 30 *мл* анализируемого р-ра помещают в мерную колбу на 500 *мл*, споласкивая пипетку 2—3 раза водой, разбавляют до метки и тщательно перемешивают 2 мин. К аликвотной части р-ра (50 *мл*) в конической колбе добавляют 5 *мл* насыщ р-ра $CuSO_4$, перемешивают 1 мин. и титруют 0,1 н. р-ром H_2SO_4 до исчезновения черного хлопьевидного осадка. По кол-ву пошедших на титрование H_2SO_4 графически определяют I. 3. К аликвотной части р-ра (50 *мл*), полученного по методу 2, в конической колбе прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. H_2SO_4 до появления розового окрашивания. I определяют графически. Кол-во N, перешедшего при применении этих методов в р-р, составляет 91,5% от начального кол-ва. Точность методов достаточна для поставленных целей. При применении третьего метода рекомендуют определять содержание не I, а $CaCN_2$ в р-ре. Условно р-р, полученный при растворении 15 *кг* в 100 *л*, считают 15%-ным. Из верхнего отстоявшегося слоя смеси $CaCN_2$ с водой берут пробу, фильтруют до получения 30 *мл* фильтрата, разбавляют до 100 *мл*, отбирают 2 пробы по 50 *мл*, добавляют 6—8 капель метилового оранжевого и титруют 0,1 н. H_2SO_4 до неисчезающего розового окрашивания. Если расхождение между дублетами не превышает 5%, среднее принимается за истинный результат, в противном случае определение повторяют. Длительность анализа 3—5 мин. М. Пасманик

15821. Определение растворимого фосфора в почве методом Битера и применение этого метода при анализе почв в условиях Польши. **Мычинский, Гнилка** (Określanie łatwo rozpuszczalnego fosforu glebowego metoda Beatera, w zastosowaniu do masowego badania gleb w warunkach polckich. Miczyński J., Gniłka Wł), Roczn. nauk rolniczych, 1954, **A68**, № 4, 647—660 (польск; рез. русс., англ.)

Изучена возможность использования боратного метода Битера для определения растворимых фосфатов в почвах Польши, и полученные результаты сравнены с результатами метода Эгнера — Римса. Результаты двух методов близко сходятся. Боратный метод проще, быстрее и несравненно дешевле метода Эгнера — Римса и может быть применен даже в очень скромно оборудованных лабораториях. Резюме авторов

15822. Спектрофотометрический анализ. **Ламолья Фрау** (Analisis espectrofotometricos. Lamoglia Frau Gerardo), Bol. ofic. Asoc. téchn. azucareros Cuba, 1956, **15**, № 6, 377—380 (исп.)

Для извлечения растворимого P_2O_5 из почвы навеску почвы (1—5 *г*) экстрагируют 10 *мл* р-ра NH_4F (1,11 *г* NH_4F растворяют в 0,1 н. HCl и р-р разбавляют 0,1 н. HCl до 1 *л*). Встряхивают 40 сек., полученную вытяжку разбавляют до 96 *мл* р-ром NH_4F, добавляют 4 *мл* р-ра молибдата аммония (25 *г* в 1 *л* сернокислого р-ра), 6 капель р-ра $SnCl_2$ (25 *г* в 1 *л* солянокислого р-ра) и через 5 мин. спектрофотометрируют на спектрофотометре Колемана при 620 *мμ*. Окраска устойчива $\leqslant$ 10 мин. Описанный метод применим для определения растворимого P_2O_5 в злаках. Т. Леви

15823. Спектрофотометрическое определение фосфора в чугуне. **Брайкович, Ланди** (Determinazione spectrofotometrica del fosforo nelle glise. Braicovich L., Landi M. F.), Fonderia ital., 1956, 5, № 6, 213—219 (итал.)

Для определения P в чугуне 0,5 *г* измельченной пробы растворяют в смеси 50 *мл* конц. HNO_3 и 50 *мл* конц. HCl, добавляют 40 *мл* конц. $HClO_4$ и выпаривают р-р до белых паров. Остаток обрабатывают ~80 *мл* воды, фильтруют и фильтрат разбавляют до 250 *мл*. К 25 *мл* фильтрата прибавляют ~10 *мл* воды, по каплям 10%-ный р-р NaOH до pH~7,3 *мл* $HClO_4$, 15 *мл* р-ра Na_2SO_3 (100 *г/л*) и кипятят смесь ~1 мин. Затем добавляют 20 *мл* молибденового реактива, нагревают полученный р-р на водяной бане 8—9 мин., охлаждают и разбавляют до 100 *мл*. Экстинкцию р-ра полученного фосфомолибдатного комплекса измеряют при 830 *мμ*. Реактив готовят смешением 25 *мл* р-ра молибдата аммония (20 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ и 300 *мл* конц. H_2SO_4 в 1 *л*), 10 *мл* р-ра $N_2H_4\cdot H_2SO_4$ (1,5 *г/л*) и 20 *мл* р-ра Na_2SO_3; смесь разбавляют до 100 *мл*. Продолжительность определения 3 часа. Н. Туркевич

15824. Бесстружковый метод определения фосфора в черных сплавах. **Тананаева Н. А., Коробова И. А.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 8, 916—917

Описан бесстружковый метод определения P в низколегированных сталях и чугунах с использованием комплекса $[P(Mo_3O_{10})_2(V_2O_6)_2]^{3-}$. В углубления парафиновых ванночек помещают несколько капель HNO_3, после окончания выделения газов поверхность образцов промывают дистилл. H_2O, протирают фильтровальной бумагой; на очищ. поверхности в парафиновые ванночки помещают по ~10 капель (~0,5 *мл*) HNO_3, после прекращения выделения газов р-ры вместе с осадками переносят пипеткой в пробирки емк. 10 *мл*; на поверхность плавов помещают по 2—3 капли дистилл. H_2O, оттирают кончиком пипетки нерастворившиеся карбиды и полученные р-ры снова переносят в те же пробирки. Промывку поверхностей образцов повторяют 3—4 раза. К содержимому пробирок добавляют по 10 капель HNO_3 (1 : 1), нагревают 1—2 мин., после прекращения выделения бурых паров окислов N к р-рам приливают 4 капли 1%-ного р-ра $KMnO_4$, продолжают кипятить, избыток $KMnO_4$ и выпавшую MnO_2 восстанавливают 1—2 каплями 10%-ного р-ра $NaNO_2$ или H_2O_2; р-р кипятят еще 0,5—1 мин., охлаждают и переводят в мерные цилиндры емк. 10 *мл*, разбавляют H_2O до 3—4 *мл*, прибавляют 1 *мл* смеси молибдата и ванадата NH_4^+(0,3 *г* NH_4VO_3 растворяют в 50—60 *мл* горячей H_2O, охлаждают, прибавляют 2,5 *мл* HNO_3, уд. в. 1,2, и разбавляют до 100 *мл*. 10 *г* $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют при кипячении в 90 *мл* H_2O, охлаждают и разбавляют H_2O до 100 *мл*; оба р-ра смешивают, прибавляют 80 *мл* (1 : 1) HNO_3) и колориметрируют. Точность определения высокая (приводятся данные). Р. Моторкина

15825. Изучение некоторых фосфатов с точки зрения аналитической химии. IV. Радиоактивная хроматография на бумаге некоторых мета- и полифосфатов, меченных P^{32}. V. Электрохроматография некоторых мета- и полифосфатов, меченных P^{32}. **Синагава, Таканака, Кисо, Цукидзи, Матама** (Studies on several phosphates from the view-point of analytical chemistry. IV. A radioactive paper chromatography on several meta-and poly-phosphates labelled with P^{32}. V. An electrochromatography on several meta- and poly-phosphates labelled with P^{32}. Shinagawa Mutsuaki, Takanaka Junichi, Kiso Yoshiyuki, Tsukiji Aiko, Matama Yôko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 8, 565—567; 568—569 (англ.)

IV. Изучена хроматографич. подвижность меченых P^{32} ионов орто-, пиро-, триметa-, триполи- и гексаметафосфата методом восходящей хроматографии на полос-

ках бумаги 1 × 40 *см* с р-рителями, состоящими из смесей пиридина и воды. Распределение активности в хроматограммах устанавливали с помощью торцевого счетчика, расположенного над узкой щелью между толстыми пластинками из нержавеющей стали, под которыми помещали медленно передвигаемую поперек щели хроматограмму. Наилучшее разделение указанных фосфатов (I) достигнуто при отношении объемов пиридина и воды, равном 1 : 1. Значения R_f для I являются функцией их внутренней структуры. R_f уменьшаются пропорционально увеличению числа атомов P в ионах цепочечной структуры, в то время как ион $P_3O_9^{3-}$, имеющий циклич. структуру, обладает наибольшей величиной R_f(~0,85). Точные числовые значения величин R_f изученных I не приведены. V. Изучена электрохроматографич. подвижность (ЭП) меченных P^{32} ионов орто-, пиро-, тримета-, триполи- и гексаметафосфата на листах бумаги (20 × 20 *см*), пропитанных фоновым электролитом из 0,1 *M* CH_3COONH_4 и зажатых между двумя стеклянными пластинками. Электроды — Pt-проволоки, падение напряжения между электродами 300 *в* на 20 *см*, продолжительность миграции 2 часа. Положение пятен на хроматограммах устанавливали по измерению активности P^{32} методом, описанным в предыдущем сообщении, и химически — последовательной обработкой бумаги р-рами $Fe_2(SO_4)_3$ и $K_4Fe(CN)_6$ с целью создания общего синего фона (берлинская лазурь) вокруг зон, содержащих I; в этих зонах берлинская лазурь из-за присутствия I или не образуется, или имеет оттенки, отличающиеся от оттенка общего фона. Описанный метод обнаружения пятен чувствительнее метода Фейгля с молибденовой синью и пригоден также для открытия пятен I в обычной хроматографии на бумаге. Точные численные значения ЭП I не приведены, но из диаграммы видно, что описанный метод превосходит по степени разделения метод обычной хроматографии на бумаге. Обнаруженные в последней закономерности сохраняются и здесь: чем меньше число атомов P в ионе I с цепочечной структурой, тем больше его ЭП. Наибольшей ЭП, значительно превосходящей ЭП других ионов I, обладает ион $P_3O_9^{3-}$, имеющий циклич. структуру. А. Горюнов

15826. **Об усовершенствовании способа Фиске—Суббарова для определения фосфорной кислоты. Симода, Исикава** (無機燐酸定量法 (Fiske Subbarow 法の一改良法について．下田新一，石川一郎），北關東醫學, Китаканто игаку, Kitakanto Med. J., 1956, 6, № 1, 25—28 (япон.)

15827. **Быстрый титриметрический метод определения гипофосфита. Кёсеги, Шалго** (Maßanalytisches Schnellverfahren zur Bestimmung der Hypophosphite. Köszegi D., Salgó É.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 4, 262—267 (нем.)

Ранее описанный метод определения $H_2PO_2^-$ (Köszegi D., Z. analyt. Chem., 1926, **68**, 216) упрощен: навеску гипофосфита ~0,22 *г* растворяют в воде, нейтрализуют и разбавляют до 100 *мл*. К 20 *мл* полученного р-ра добавляют 40 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$, кипятят 5 мин. (в присутствии стеклянных бус), охлаждают жидкость с осадком в проточной воде, вводят 1 *г* KJ и 20 *мл* разб. HCl и титруют выделившийся J_2 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Содержание $H_2PO_2^-$ (в %) вычисляют по ф-ле $x=5(40-a)F\cdot 100/г$, где *a*—кол-во израсходованного 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, *F* — эквивалент восстановления. 1 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ эквивалентен 0,001651 *г* H_3PO_2, 0,002126 *г* $Ca(H_2PO_2)_2$, 0,002603 *г* KH_2PO_2 или 0,002201 *г* NaH_2PO_2. Продолжительность определения 20—22 мин.; погрешность определения 0,01—0,04 *г* $Ca(H_2PO_2)_2$ от —0,175 до +0,05%. Т. Леви

15828. **Микроопределение мышьяка и сурьмы в металлическом германии и двуокиси германия. Гото, Какита** (金屬ゲルマニウムおよび酸化ゲルマニウム中のヒ素およびアンチモンの微量定量法．後藤秀弘，柿田八千代），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 5, 739—742 (япон.); Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 3, 243—251 (англ.)

As^{5+} восстанавливают до As^{3+} в ~1 н. HCl с помощью KI или Na_2SO_3 при ~50° (основную массу Ge предварительно удаляют дистилляцией $GeCl_4$ из р-ра HCl, однако можно обойтись и без удаления Ge), экстрагируют при pH ~5 четыреххлористым углеродом в виде диэтилдитиокарбамата As^{3+} и определяют методом «молибденовой сини». Определяемый минимум 0,1 γ As. Sb определяют после его соосаждения с MnO_2 или дистилляции $GeCl_4$ фотометрированием при 600 *мμ* комплекса Sb^{5+} с метиловым фиолетовым, экстрагированного амилацетатом. Определяемый минимум 0,01 γ Sb. Ф. Судаков

15829. **Метод микрохимического открытия мышьяка и его применимость для идентифицирования менструальной крови. Тома, Шёнтаг, Кухинке** (Der mikrochemische Arsennachweis und seine Brauchbarkeit zur Identifizierung von Menstruationsblut. Thoma K., Schöntag A., Kuchinke E.), Arch. exptl. Pathol. und Pharmakol., 1955, **226**, № 3, 255—261 (нем.)

Описан видоизмененный метод Фейгля для открытия As (в виде AsH_3) по окраске пятен на фильтровальной бумаге, пропитанной $AuCl_3$. Метод позволяет обнаружить 0,05 γ As. Однако указанным методом, несмотря на его высокую чувствительность, не удается определить As в кол-вах крови, обычно встречающихся в практике судебномедицинской экспертизы. При повышенном содержании As в менструальной крови можно осуществить испытание, но для идентификации крови метод не пригоден. В. Вендт

15830. **Косвенное колориметрическое определение висмута. Нодзаки** (アンチモンの間接比色分析法．野崎亨），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 6, 960—962 (япон.)

15831. **Улучшенное быстрое спектрофотометрическое микроопределение растворенного кислорода. Лумис** (Improved rapid colorimetric microdetermination of dissolved oxygen. Loomis W. F.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1347—1349 (англ.)

Сравнением индигокарминового метода определения растворенного O_2 (РЖХим, 1954, 48552) и метода Винклера установлено, что калибровочная кривая имеет вогнутую книзу форму и не проходит через начало координат. Описаны способы устранения этих недостатков. Отбор проб (~0,5 *мл*) и смешение реактивов производят в шприце емк. 1 *мл* с ценой деления 0,01 *мм*. Шприц устанавливают в фиксированном положении внутри кюветы (10 *мм*) спектрофотометра Бекмана. Спектрофотометр устанавливают на нуль по воде, введенной в шприц. Затем шприц дважды ополаскивают реактивом (к 2 *г* индигокармина, глюкозы и безводн. K_2CO_3 добавляют 200 *мл* воды и выдерживают в атмосфере N_2 ~1 час при 80°), засасывают реактив до деления 1, встряхивают 50 раз и измеряют оптич. плотность при 586 *мμ*. Поршень шприца устанавливают на делении 0,40, погружают иглу в анализируемую воду, засасывают ее до деления 1 и вновь измеряют оптич. плотность. Из полученного значения вычислены 50% значения оптич. плотности реактива. Конц-ию O_2 (в *мг/л*) вычисляют по ф-ле $x=a/K$, где *a* — исправленная оптич. плотность, *K* — фактор, вычисляемый путем деления значения оптич. плотности стандартной пробы на со-

держание в ней O_2 (в *мг/л*) и равный, при т-ре воды 21°, 0,171. При >10 *мг/л* O_2 в пробе соотношение между объемами анализируемой воды и реактива уменьшают. Описанный видоизмененный метод быстр и точен.

Т. Леви

15832. **Определение кислорода в титане. Вакуум-плавление в среде платины. Уилкинс, Флейшер** (The determination of oxygen in titanium. Vacuum fusion with a platinum bath. Wilkins Donald H., Fleischer James F.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 4, 334—336 (англ.; рез. нем., франц.)

При определении O в титане методом вакуум-плавления для создания среды вместо обычно применяемых железа и олова применена платина. Кол-во определений, которое можно выполнить в одном тигле, резко увеличено; продолжительность анализов значительно сокращена; введение поправки на «холостой опыт» полностью исключено; при работе в течение 36 час. (т-ра 1850°) явления «затвердевания» не замечено.

Р. Моторкина

15833. **Метод определения кислорода в титане. Каванэ, Такахаси, Яги** (チタニウム中酸素の定量法.河根誠,高橋満直, 八木偵), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, 1956, 9, март, 28 (япон.)

15834. **Колориметрическое определение низких концентраций кислорода в газах. Стаффорд, Паккетт, Граймс, Хейнрих** (Colorimetric determination of low concentrations of oxygen in gases. Stafford C., Puckett J. E., Grimes M. D., Heinrich B. J.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 2012—2014 (англ.)

Небольшие кол-ва O_2 ($\leqslant$0,01%) в газах, содержащих N_2, бутадиен, бутан, этилен, пропилен, определяют методом Брейди (Brady I. J., Analyt. Chem., 1948, 20, 1033). Смесь газов известного объема вводят в соприкосновение с Na-солью антрахинон- β-сульфокислоты. Содержание O_2 устанавливают по данным спектрофотометрич. измерения окраски реактива до и после контакта с газом. Улучшены точность и чувствительность определения, применена электролитич. камера для градуировки прибора, влияние CO устранено включением скруббера с NaOH. Схема аппарата прилагается. Аппарат прост, портативен; его градуируют с помощью электролитич. генерированного O_2, приводимого в контакт с реактивом. На точность метода (±7% для 0,001—0,005% O_2) не влияют H_2, C_2H_2, CO (при соотношении CO : O_2 = 10 : 1) и CO_2 (небольшие конц-ии). Время анализа соответствует 6 образцам в день.

Л. Чепелева

15835. **Новые методы определения серы. Сообщения I, II. Дик, Бика** (Metode noi pentru dozarea sulfului. Comunicarea I, II. Dick J., Bica V.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. 1, 1955, 2, № 1—4, 103—108, 109—117 (рум.; рез. русск., франц.)

I. Ионы $S^{2-}(SH^-)$, образующиеся при растворении H_2S и сульфидов в воде или вследствие разложения сульфидов слабыми к-тами, осаждают в виде HgS и избыток осадителя (Hg^{2+}) после отделения осадка оттитровывают р-ром NH_4SCN. Пробу анализируемого в-ва помещают в мерную колбу с притертой пробкой емк. 100—200 *мл*, разбавляют или смачивают водой, прибавляют при непрерывном перемешивании титрованный р-р $Hg(NO_3)_2$, доводят водой до метки и хорошо взбалтывают. Аликвотную часть р-ра (50—100 *мл*) фильтруют через сухой фильтр и титруют р-ром NH_4SCN в присутствии железо-аммонийных квасцов. В случае нерастворимых в воде сульфидов прибавляют 50 *мл* р-ра HNO_3 и H_2SO_4 (1 : 4) и взбалтывают 5—10 мин. Необходимо избегать больших разбавлений и значительных избытков $Hg(NO_3)_2$. Изучен также аргентометрич. метод определения S^{2-}. Обоими методами получены вполне удовлетворительные результаты как при определении больших, так и малых кол-в серы (~1 *мг*).

II. Ионы $S^{2-}(SH)^-$ в нейтр. или слабокислой среде осаждают в виде Ag_2S, р-р с осадком нагревают до 60—70° при перемешивании, осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель промывают водой, спиртом и эфиром, сушат в вакуумном эксикаторе и взвешивают. Вместо спирта и эфира можно употреблять ацетон. В последнем случае осадок слегка прокаливают. Продолжительность анализа ~30 мин. Получены хорошие результаты как с большими, так и с малыми конц-иями S^{2-} (~1 *мг*). Преимуществом метода является то, что мешающие ионы легко удаляются из осадка благодаря присутствию $HNO_3(CH_3COO^-$, $PO_4^{3-})$ или же при промывании осадка аммиаком (Cl^-, Br^-, CN^-, SCN^-, SO_3^{2-}). Кроме того, этим методом можно определить S^{2-} и Cl^- в одной навеске. Для этого нейтр. р-р, содержащий S^{2-} и Cl^-, подкисляют 0,3%-ной HNO_3, добавляют р-р $AgNO_3$, нагревают до 50° при перемешивании, фильтруют, промывают, сушат и взвешивают сумму Ag_2S и AgCl; затем осадок в тигле промывают 10—15%-ным р-ром NH_4OH (AgCl при этом растворяется) и далее поступают, как описано выше. Аргентометрич. метод определения S^{2-} применен для анализа ряда технич. материалов (шлак, металлургич. цемент и бетон, уголь, минер. воды, промышленные сточные воды и лекарственные в-ва).

Б. Маноле

15836. **Микроопределение серы с помощью ядерной реакции $^{32}_{16}S\,(d,\,\alpha)^{30}_{15}P$. Сю, Альбер** (Microdosage du soufre par la réaction nucléaire $^{32}_{16}S\,(d,\,\alpha)^{30}_{15}P$. Süe Pierre, Albert Philippe), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 20, 2461—2462 (франц.)

Описан радиоактивационный метод определения S с помощью р-ции $S^{32}(d,\,\alpha)\,P^{30}$. 20 *мг* K_2SO_4 облучали дейтронами, растворяли в воде и выделяли фосфор (добавляли 10 *мг* носителя) в виде магнийаммонийфосфата. 1 γ S определяется с точностью ±15%. Чувствительность метода 0,3 γ S. Одновременно протекающая р-ция $S^{33}\,(d,\,n)\,Cl^{34}$ дает в 100 раз меньшую активность и не представляет аналитич. интереса. Авторы указывают, что для определения S можно использовать также р-цию $S^{32}\,(n,\,p)\,P^{32}$.

В. Левин

15837. **Обзор новейшей литературы по определению сулфат- и хлор-ионов. Акино** (硫酸イオン, 鹽素イオン,の定量法に關する最近の文獻. 荻野堅), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1956, 5, № 7, 426—430 (япон.)

Библ. 109 назв.

15838. **Титриметрический метод определения сульфата натрия. Датта** (A volumetric method for the assay of sodium sulphate. Dutta A. B.), Indian J. Pharmacy, 1956, 18, № 5, 168—169 (англ.)

Описан метод определения SO_4^{2-}, основанный на обычном титровании NaOH, выделяющейся в эквивалентном кол-ве по р-ции между основанием Миллона (I) и SO_4^{2-}. Для приготовления I к р-ру $HgCl_2$ (27 *г* в 500 *мл*) добавляют при помешивании р-р NaOH (8 *г* в 80 *мл*), осадок HgO промывают водой до отрицательной р-ции на Cl^-, добавляют ~20 *мл* воды, 5 *мл* конц. NH_4OH и нагревают в течение 10 мин. Охладив, отмывают осадок от NH_4^+, сушат в темноте при комнатной т-ре и хранят в хорошо закрытой темной посуде. При анализе навеску Na_2SO_4 растворяют в 25 *мл* воды в колбе с притертой пробкой, добавляют 1,5 *г* I и после 15 мин. встряхивания нагревают на водяной бане 5 мин. Осадок отфильтровывают через ватман № 42, промывают 5 пор-

циями по 10 *мл* горячей воды до нейтр. р-ции по лакмусу и фильтрат титруют 0,1 н. HCl с метиловым красным. 1 *мл* 0,1 н. HCl соответствует 0,007103 *г* Na_2SO_4.
Ю. Мочалова

15839. **О колориметрическом определении сульфид-ионов молибденроданидной реакцией. Назаренко В. А., Шустова М. Б.,** Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 4, 489—491

Установлено, что кислый р-р $(NH_4)_2MoO_4$ и KSCN может служить реактивом на S^{2-}, если к нему добавить органич. р-ритель, препятствующий диссоциации образующегося молибденроданидного комплекса. Чувствительность р-ции при употреблении водно-спиртового реактива увеличивается и дает возможность открыть 0,2 γ S^{2-}. Применение водно-спиртового реактива при отсутствии восстановителей позволяет производить и колориметрич. определение микрограммовых кол-в S^{2-}. К свежеприготовленной смеси из 0,75 *мл* 2,5%-ного солянокислого (1 : 10) р-ра $(NH_4)_2MoO_4$, 0,75 *мл* 5%-ного солянокислого (1 : 10) р-ра KSCN и 1 *мл* 9%-ного C_2H_5OH прибавляют анализируемый р-р и через 20 мин. после смешения реактивов фотометрируют при 470 *mμ*, применяя в качестве нулевого р-ра H_2O. Закон Бера соблюдается в пределах 0,2—5 γ S^{2-}.
Р. Моторкина

15840. **О методе одновременного определения малых количеств сероводорода и сероуглерода в воздухе (дополнение). Зонненшейн, Шефер** (Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft (Ergänzung). Sonnenschein W., Schäfer K.), Z. analyt. Chem., 1956, 153, № 2, 107—112 (нем.)

Во изменение ранее предложенного метода (РЖХим, 1955, 643) при составлении градуировочной кривой для определения H_2S в мерную колбу емк. 25 *мл* наливают 10 *мл* контрольного р-ра и соответствующее кол-во колл. р-ра ZnS (применяют микробюретку из коричневого стекла с капиллярным носиком, доходящим почти до дна колбы) и р-р доводят до 22 *мл* контрольным р-ром. Затем добавляют 2 *мл* свежеприготовленного 0,1%-ного р-ра солянокислого диметил-*n*-фенилендиамина в 18%-ной HCl и 0,5 *мл* 0,5%-ного р-ра $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 4%-ной HCl. Быстро закрывают, дважды переворачивают колбочку, не взбалтывая ее, через 20 мин. доводят контрольным р-ром до метки и фотометрируют с фильтром J 61,9А. При отборе пробы 1 *л* воздуха просасывают 30 мин. через 0,5—1%-ный р-р (20—21 *мл*) $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$. Метод определения CS_2 не изменен. Чувствительность определения H_2S 0,125 *мг/м³* и CS_2 0,7 *мг/м³*.
М. Пасманик

15841. **Хроматография на бумаге, пропитанной ионообменными смолами. Часть II. Разделение селенита и теллурита. Ледерер, Кертес** (Chromatography on paper impregnated with ion exchange resins. Part II. The separation of selenite and tellurite. Lederer M., Kertes S.), Analyt. Chem. acta, 1956, 15, № 3, 226—231 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучен процесс вымывания ионов SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} на бумаге ватман № 1, пропитанной ионитом дауэкс-50 в форме суспензии в воде (при употреблении смолы в форме NH_4^+ к суспензии прибавляют избыток NH_4OH), и предложено ур-ние, выражающее взаимозависимость между величиной R_f пятна и конц-ией элюента, $x\mathrm{pH} = R_M + \mathrm{const}$, где x — заряд иона, $R_M = \lg[(1/R_F) - 1]$, величина pH характеризует к-ту, употребляемую для вымывания. При выполнении опытов на полоски бумаги, пропитанной дауэкс-50 (длиной 30, шириной 7,5 *см*), наносили смесь р-ров Na_2SeO_3 и Na_2TeO_3, содержащую по 1% каждой соли; после продвижения р-ра на 20 *см*, бумагу опрыскивали р-ром $SnCl_2$ в 5 н. HCl, восстанавливающим SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} до Se° и Te°. Для вымывания употребляли HCl, HBr, $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4, HCOOH, CH_3COOH, лимонную, молочную и пропионовую к-ты. Кривая зависимости pH — R_M для TeO_3^{2+} имела во всех случаях одинаковый наклон (при употреблении HCOOH и CH_3COOH осаждался TeO_3^{2-}). SeO_3^{2-} вел себя во всех к-тах одинаково и, по-видимому, перемещался вместе с фронтом к-ты. Часть I см. РЖХим, 1955, 31827.
Т. Леви

15842. **Определение малых количеств фтора в водных растворах. Лубянская М. Г.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 921

Разработан титриметрич. метод определения F^- (0,01—0,1 *мг*) на основе цирконализариновой р-ции, предложенной де-Буром (Chem. Weckbl., 1924, 21, 404). В пробирку (диам. 2 *см*, высота 25 *см*) наливают 40 *мл* исследуемой воды и добавляют 1 *мл* 0,01%-ного водн. р-ра ализаринсульфоната Na. В другую такую же пробирку наливают 40 *мл* дважды перегнанной воды и 1 *мл* индикатора. Уравнивают окраску р-ров в пробирках добавлением в первую пробирку 0,05 н. р-ра щелочи или к-ты в зависимости от pH пробы, добавляют 2 *мл* 0,1 н. HCl и при перемешивании титруют из микробюретки 0,001 *м* р-ром $Zr(NO_3)_4$ до розовой окраски, не исчезающей при перемешивании. Кол-во F^- находят по калибровочной кривой, построенной по стандартным р-рам NaF при определенной т-ре. Относительная погрешность определения 5—10%. Определению мешает присутствие SO_4^{2-}, поэтому определенное кол-во SO_4^{2-} необходимо вводить в стандартные р-ры.
Л. Горин

15843. **Фотометрическое определение малых количеств фтора. Сано** (微量弗素の比色定量法. 佐野博敏), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 5, 289—290 (япон.)

15844. **Метод быстрого определения фторидов и его применение в электрометаллургии алюминия. Альберт, Брейт** (Methode zur Schnellbestimmung von Fluoriden. Anwendung bei der Aluminium-Elektrolyse. Albert O., Breit H.), Aluminium Ranshofen Mitt., 1955, Sonderheft 3, 3—7 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 25985.

15845. **Определение фтора во фторидах щелочных металлов. Часть 1. Об определении свободной щелочи и фторосиликата щелочного металла во фториде натрия. Часть 2. Определение фтора во фториде натрия с помощью ацетата кальция. Сато, Кавами** (フシ化アルカリ塩のフシ素定量に關する研究. 第1報. フシ化ナトリウム中の遊離アルカリ並にケイフシ化アルカリの定量について. 第2報. 酢酸カルシウムによるフシ素の定量について. 佐藤清, 川見洋二), 大阪工業技術試験所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1956, 7, № 2, 108—115; 116—121 (япон.; рез. англ.)

1. Определение свободной щелочи и фторосиликата во фториде натрия осуществляют методом непрерывного титрования: свободную щелочь титруют в р-ре пробы при 0°, фторосиликат — при 80°. Установлена взаимосвязь между результатами титрований, продолжительностью нагрева р-ра пробы и скоростью титрования и уточнены эксперим. условия. Пользуясь комбинацией из методов прямого и обратного титрований исследовано раздельное определение щелочей ($NaHCO_3$, Na_2CO_3 и Na_2SiO_3).

2. Изучена точность метода определения F с помощью $(CH_3COO)_2Ca$. Найдено, что т-ра и присутствие NaCl оказывают некоторое влияние на точность метода. В присутствии больших кол-в щел. металла метод не пригоден.
Т. Леви

15846. **Быстрый ионообменный метод определения общего содержания фторида в техническом KF·HF.**

Кёлер, Левир (Rapid ion-exchange method for determining total fluoride in impure KF·HF. Koehler F. A., Levier W. A.), Science, 1956, 124, № 3213, 175 (англ.)

Для определения общего содержания F^- в кислом фториде K ($KF \cdot HF$) предложен метод, включающий использование для удаления из анализируемого р-ра катионов катионита амберлит IR-120. Смолу активируют промыванием 1 *л* 2%-ной H_2SO_4 (30 *мл/мин*), споласкивают водой, пробу технич. $KF \cdot HF$ растворяют в воде и аликвотную порцию р-ра $\sim$10 *мл* пропускают через катионит. Затем смолу промывают водой до получения $\sim$275 *мл* элюата и титруют $\sim$0,1 н. р-ром NaOH (стандартизованному по NaF) с фенолфталеином. Сравнением с результатами фотофлуориметрич. способа доказана удовлетворительная точность описанного метода. Изменение высоты слоя смолы в интервале от 150 до 300 *мм* (при скорости пропускания р-ра 5—30 *мл/мин*) не влияет на получаемые результаты. Т. Леви

15847. Хроматографическое разделение галогенов. Сообщение 1. Хроматографирование растворов галогенов в CCl_4 и C_6H_6. Алесковский В. Б., Бойчинова Е. С., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 102—107

Свободные Cl_2, Br_2 и J_2 можно разделить пропусканием их р-ра в CCl_4 через колонку, наполненную Al_2O_3 или силикагелем (последовательность адсорбируемости $J_2 > Br_2 > Cl$); первичную хроматограмму $Br_2 + J_2$ на Al_2O_3 или силикагеле проявляют CCl_4 или C_6H_6; более четкую полосу Br_2 получают при вторичном проявлении 1%-ным спиртовым р-ром флуоресцеина; Cl_2 на силикагеле проявляют смесью из равных объемов 10%-ных спиртовых р-ров фенола и анилина и 2 н. NaOH (зеленая или синяя полоса). Для качеств. анализа смеси $Cl_2 + Br_2 + J_2$ лучше пользоваться двумя колонками: на первой (силикагель) обнаруживают Br_2 1%-ным спиртовым р-ром флуоресцеина, на второй (силикагель-крахмал-силикагель)—Cl_2 и J_2. А. Зозуля

15848. Быстрый метод определения йодида в присутствии хлорида и бромида. Бичкей (Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Jodid in Anwesenheit von Chlorid und Bromid. Bitskei Josef), Z. analyt. Chem., 1956, 150, № 4, 267—271 (нем.)

Для определения J^- использован метод «комбинированного» титрования, основанный на окислении J^- избытком ClO^-, подщелачивании, выведении эквивалентного кол-ва $Na_2S_2O_3$ и оттитровывании р-ром ClO^-. К разб. анализируемому р-ру, содержащему 10—40 *мг* J^- или J_2, добавляют $\sim$0,2 *г* KBr, 1,9 *г* H_3BO_3 или 2,3 *г* $KHCO_3$, разбавляют небольшим кол-вом воды и нагревают до 50—60°. Вводят избыток 0,1 н. NaClO, эквивалентный 25 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, нагревают 4—5 сек. при 50—60°. Через 1—1,5 мин. вводят 10 *мл* 30%-ного р-ра NaOH и 25 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ и титруют 0,1 н. р-ром NaClO, в присутствии капли 1%-ного спирт. р-ра бразилина в качестве индикатора, до перехода окраски р-ра из розовой в желтовато-зеленую. Описанный метод применим в присутствии Cl^- и Br^-, в этом случае рекомендуется добавлять не H_3BO_3, а $KHCO_3$. При употреблении H_3BO_3, к оттитрованному р-ру можно прибавить 1—2 *г* KJ, подкислить 20%-ной H_2SO_4 и определить J^- титрованием р-ром 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ в кислой среде. Погрешность определения 14—55 *мг* KJ составляет от −0,05 до +0,27 *мг*. Т. Леви

15849. Метод быстрого определения бромида, а также бромида и йодида в присутствии хлорида. Бичкей (Eine Methode zu schnellen Bestimmung von Bromid, sowie von Bromid und Jodid nebeneinander in Anwesenheit von Chlorid. Bitskei Josef), Z. analyt. Chem., 1956, 151, № 6, 423—426 (нем.)

Метод основан на колич. окислении бромида в гипобромит гипохлоритом при pH 10—11 ($ClO^- + Br^- = Cl^- + BrO^-$). Определение выполняют, как описано ранее для йодида (см пред. реф.), с той разницей, что перед обратным титрованием избытка ClO^- тиосульфатом гипобромит селективно разрушают фенолятом натрия. Для определения бромида и йодида при совместном присутствии в одной пробе ранее описанным методом определяют сумму обоих галогенов. В другой пробе тем же методом, но без прибавления фенолята определяют содержание йодида. Содержание бромида находят по разности. Если в пробе присутствуют также хлориды, то в третьей пробе определяют общее содержание галоидов аргентометрич. методом. Д. Васкевич

15850. Микроаналитическое изучение анионов галоидных кислородных кислот методом хроматографии и спектрофотометрии в инфракрасной области. Сервинь (Études micro-analytiques des ions oxyhalogénés par chromatographie et absorption infrarouge. Servigne Yvette), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 750—759 (франц.; рез. нем., англ.)

Методом распределительной хроматографии на бумаге Арш 302 с использованием смеси *изо*-C_3H_7OH-H_2O (75 : 25) в качестве проявителя и р-ра дифениламина (в конц. H_3PO_4 для обнаружения пятен BrO_3^- и JO_3^-, в конц. HCl для — ClO_3^-) в качестве реактива для опрыскивания достигнуто разделение смесей JO_3^--JO_4^- и Cl^--ClO_2^--ClO_3^- (но не ClO^--ClO_3^-). Капли анализируемого $\sim$0,6%-ного р-ра (по 0,045 *мл*) наносят на расстоянии 2,5 *см* от края (3,5 *см* между каплями), подсушивают и помещают в камеру, предварительно насыщ парами проявителя, на 16 час. R_f для ClO_3^-, BrO_3^- и JO_3^- равны соответственно: 0,68, 0,47—0,49, 0,23. При опытах на колонках употребляли в качестве адсорбента смесь каолина с тиокарбогидразидом (2 : 1); колонку увлажняют смесью ацетон-бутиловый спирт (1 : 2) и вносят анализируемый р-р; ионный обмен между солью и реактивом вызывает появление окрашенного кольца. BrO_3^- дает розовато-желтое кольцо. Открываемый минимум соответствует 621 γ BrO_3^- в 0,018 *мл* и 176 γ JO_3^- в 0,0018 *мл*. Произведено микроскопич. изучение кристаллов, образующихся при взаимодействии тиокарбогидразида с ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, JO_4^-, Cl^- и ClO_2^-. Получены ИК-спектры хлоратов, броматов и йодатов в форме порошков (с добавкой вазелина); $KClO_3$ дает две интенсивные полосы поглощения — при 612,5 и 477 *см*$^{-1}$; $KBrO_3$ дает три полосы поглощения — слабую при 572 *см*$^{-1}$ и две сильные при 429 и 358 *см*$^{-1}$. $NaJO_3$ дает полосы поглощения при 569 *см*$^{-1}$ (сильная), 515 *см*$^{-1}$ (слабая) и 374 *см*$^{-1}$ (сильная). Получены также спектры поглощения р-ров ClO_3^- в капле воды. ClO_3^- обнаруживают в присутствии BrO_3^- и JO_3^- по полосе поглощения при 969 *см*$^{-1}$; для опытов можно пользоваться порошками и р-рами. Т. Леви

15851. Титанометрическое определение хлората. Вейнер (Die titanometrische Bestimmung von Chlorat. Weiner Robert), Z. analyt. Chem., 1956, 153, № 1, 27—29 (нем.)

Кислый или подкисленный с помощью HCl р-р хлората помещают в коническую колбу емк. 300—500 *мл* со стеклянной насадкой длиной 5—10 *см* и после вытеснения из колбы воздуха пропусканием CO_2 немедленно приливают избыток титрованного р-ра $TiCl_3$. Закрытую колбу оставляют на 3 мин., время от времени встряхивая ее содержимое. Образующийся ClO_2 при этом постепенно восстанавливается до Cl^-. Затем колбу открывают, снова вводят CO_2 и оттитровывают

избыток $TiCl_3$ р-ром железоаммониевых квасцов с KCN в качестве индикатора. М. Пасманик

15852. **Применение быстрых методов в анализе силикатов. Герман, Седлачкова** (Rýchlometódy v analýze silikátov. Herman A., Sedláčková O.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 6, 375—386 (словац.; рез. русс., нем.)

Обсуждается применение физ.-хим. методов в анализе силикатов и точность, достигаемая при анализе флюсов. Показано, что методы титриметрич. определения Si (в виде K_2SiF_6, титрованием р-ром KOH по фенолфталеину), полярографич. определения K_2O и Na_2O (на фоне дипикриламината Li и гидрата окиси тетраметиламмония), потенциометрич. определения Cr и V, полярографич. определения Mn и Fe (на фоне триэтаноламина), комплексометрич. определения Ca и Mg, колориметрич. определения Al (с эриохромцианином), фотометрич. определения P (в виде фосфорномолибденовой сини) и Ti (с H_2O_2) дают достаточно точные результаты при существенном сокращении продолжительности анализа. Т. Леви

15853. **Простой метод определения железа и титана в ильмените. Мидзогути** (イルメナイト中の鉄およびチタン簡易定量方法. 溝口修一郎), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 4, 229—230 (япон.)

15854. **Газоволюметрический анализ карбонатных пород. Берг Л. Г., Аношина Н. П.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР, Сер. хим. н., 1956, № 3, 31—36

Известняк, доломит, магнезит, сидерит и другие карбонатные породы анализируют путем непосредственного измерения объема CO_2, выделяющегося при термич. разложении навески образца или при обработке его HCl с применением самоуравнивающей автоматич. газовой бюретки и автоматич. микрогазометра. При анализе доломита навеску разлагают HCl и определяют общий объем выделившегося CO_2 (*а*), затем в р-ре осаждают Ca р-ром Na_2CO_3 (Mg остается в р-ре); осадок $CaCO_3$ отфильтровывают, разлагают HCl и определяют объем CO_2, соответствующий содержанию Ca (*б*). Процент доломитизации находят из соотношения (*а*—*б*)/*б* или при термич. анализе по номограмме из отношения объемов CO_2, выделившегося при 800 и 1200°. При определении $FeCO_3$ отдельную навеску разлагают при 500°. Н. Чудинова

15855. **Удобный индикаторный анализ барита. Пендиас, Вольная** (Sprawna analiza wskaźnikowa barytu. Pendias Henryk, Wolna Elżbieta), Przegl. geol., 1956, **4**, № 8, 370—371 (польск.)

Индикаторный анализ барита состоит из определения SiO_2, $BaSO_4$ и уд. веса. Существующие методы не пригодны для серийных определений. Авторы предлагают сплавлять барит(>75% $BaSO_4$, <15% SiO_2) с Na_2CO_3, сплав обрабатывать соляной к-той, фильтровать SiO_2 вместе с $BaSO_4$, осадок прокаливать и выпаривать с HF. 1,0000 *г* хорошо измельченной пробы, проходящей сквозь сито с отверстиями 0,15 *мм*, сплавляют в Pt-тигле с 6-кратным кол-вом безводн. Na_2CO_3. Сплав обрабатывают разб. HCl (1 : 1) и выпаривают досуха. Остаток смешивают с 10 *мл* конц. HCl и несколькими каплями H_2SO_4 и после ~20 мин. разбавляют 100 *мл* горячей воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают в Pt-тигле при <900°. После взвешивания осадок выпаривают дважды с 0,5 *мл* H_2SO_4 и 5 *мл* HF и прокаливают 1 час при 800—850°. Разница между отдельными результатами составляет от 0,01 до 0,45% SiO_2 и от 0,35 до 1,02% $BaSO_4$. $CaSO_4$ и $SrSO_4$ (~0,5%), присутствующие в природном барите, на результаты анализа существенного влияния не оказывают. Н. Туркевич

15856. **Применение трилона Б для целей анализа почв. Веригина К. В.**, Почвоведение, 1956, № 5, 117—124 (рез. нем.)

При анализе почв трилон Б (**I**) используют для определения Ca и Mg, суммы Ca и Mg, SO_4^{2-} и суммы катионов. Для определения суммы Ca и Mg аликвотную часть водн. вытяжки, содержащую 0,05—0,5 *мэкв* Ca + Mg, разбавляют до 50 *мл*. В присутствии Cu>1 *мг/л* приливают 1—2 *мл* 2%-ного р-ра Na_2S и 5 капель 1%-ного р-ра солянокислого гидроксиламина. Затем добавляют 5 *мл* буферного р-ра (20 *г* NH_4Cl растворяют в 500 *мл* воды, добавляют 100 *мл* 25%-ного NH_4OH и разбавляют до 1 *л*), 10—15 капель индикатора (0,2 *г* хромогена черного (эриохром черный Т) растворяют в 10 *мл* аммиачного буферного р-ра и доливают до 100 *мл* спиртом) и титруют 0,05 н. или 0,01 н. **I** до перехода окраски в синюю. Для определения Ca к аликвотной части водн. вытяжки добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра KOH или NaOH, щепотку индикатора (мурексид перетирают до получения однородной массы с KCl или K_2SO_4 в соотношении 1 : 99) и титруют тем же р-ром **I** в присутствии «свидетеля»— заведомо перетитрованного р-ра. Mg находят по разности. При прямом определении Mg осаждают Ca в виде CaC_2O_4 и, не отделяя осадка, определяют Mg, как описано выше для Ca. Аналогичным образом определяют Ca и Mg в вытяжке NaCl. При определении SO_4^{2-} вытяжку (5—20 *мл* в зависимости от засоленности почвы) титруют в присутствии метилового оранжевого 0,02 н. HCl, кипятят для разрушения окраски индикатора и пропускают через колонку, содержащую 3 *г* смоченного водой катионита, предварительно промытого HCl, в 15 *мл* воды со скоростью 0,5 *мл/мин*, промывают 30—40 *мл* воды, вытяжку и промывные воды объединяют, доливают до 100 *мл*, к аликвотной пробе, содержащей 0,1—0,5 *мэкв* SO_4^{2-}, добавляют 5—25 *мл* 0,05 н. $BaCl_2$, нагревают до кипения и по охлаждении определяют избыток $BaCl_2$. Приливают 5 *мл* аммиачного буферного р-ра, 10—15 капель хромогена черного и 2 *мл* 0,01 н. $MgCl_2$. Разбавляют до 50 *мл* и титруют **I** до перехода вишневой окраски в голубую. При определении SO_4^{2-} без предварительного катионирования анализ ведут аналогичным образом, подкисляя HCl перед осаждением $BaSO_4$ и не добавляя $MgCl_2$. Для определения суммы катионов 25—50 *мл* катионированного р-ра кипятят для удаления CO_2 и титруют, продувая воздух, лишенный CO_2, 0,05 н. р-ром буры в присутствии индикатора Гроага (100 *мл* насыщ. спирт. р-ра метилового красного + 4 *мл* 1%-ного водн. р-ра метиленового синего) до перехода красновато-лиловой окраски в бледно-зеленую. Содержание Na и K вычисляют по разности между суммой катионов и суммой Ca и Mg. Трилонометрич. метод дает данные, удовлетворительно совпадающие с результатами обычно применяемых методов. Время, затрачиваемое на анализ 12 водн. вытяжек, сокращается с 5—6 до 3—4 дней. М. Пасманик

15857. **Комплексометрическое определение кальция, магния и сульфатов в хлоридах щелочных металлов и в рассолах. Гоштялек, Поллертова** (Chelatemetrické stanovení vápníku, hořčíku a síranu v alkalických chloridech a solankách. Hošťálek Zdeněk, Pollertová Milena), Chem. průmysl, 1956, 6, № 7, 271—274 (чеш.; рез. русс., англ.)

Для определения Ca и Mg 200 *мл* исследуемого р-ра NaCl (10—18,5%) разбавляют 100 *мл* воды или 250 *мл* р-ра KCl (20—23%) разбавляют 50 *мл* воды, или растворяют 65 *г* хлорида щел. металла в 275 *мл* воды. К приготовленной пробе прибавляют 5 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2 (**I**), а после кратковременного кипячения и охлаждения до 40—50° 10 *мл* 2 н. NaOH, 2 *мл* 0,5 н. KCN

(II) и 0,5—0,8 *мл* свежеприготовленного насыщ. водн. р-ра мурексида. Титруют 0,05 *M* комплексоном III (III) до красно-фиолетовой окраски (1 *мл* эквивалентен 0,002 *г* Ca). К отдельной пробе рассола, приготовленной, как указано выше, прибавляют при 40—50° 15 *мл* буферного р-ра (IV) (8,92 *г* NH_4Cl и 12 *мл* 26%-ного р-ра NH_4OH в 500 *мл*), 2 *мл* II, 0,6 *мл* р-ра эриохрома черного Т (V) (0,4 *г* в 100 *мл* C_2H_5OH или C_3H_7OH). Титруют сумму Ca + Mg при помощи III (1 *мл* 0,05 *M* III эквивалентен 0,00122 *г* Mg). Для определения SO_4^{2-} (<5 *г/л* Na_2SO_4) к 100 *мл* рассола прибавляют 20 *мл* воды, 5 *мл* I, а при т-ре кипения 50 *мл* 0,1 *M* $BaCl_2$. Смесь кипятят несколько минут, охлаждают, разбавляют до 200 *мл* и фильтруют. К 100 *мл* фильтрата прибавляют 100 *мл* IV, 2 *мл* II и 2 *мл* 0,05 *M* Na=Mg-соли III (10 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 18 *г* III и 4 *г* NaOH в 1 *л* водн. р-ра). Титруют при 40—50° в присутствии 0,2—0,4 *мл* V сумму Ca + +Mg + избыток Ba при помощи III. Погрешность метода соответствует ±1 *мг/л* Ca или Mg и 70 *мг/л* Na_2SO_4. Наличие Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+} мешает. Продолжительность определения <1 часа. Н. Турьевич

15858. **Химический анализ в лаборатории керамической промышленности.** Ландсберг-Штауб (Chemical analysis in the ceramics laboratory. Landsberg-Staub E.), Йалкут хангуд лмехкар керами, Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 15—19 (иврит; рез. англ.)

Сравнены физ. и хим. свойства сырья для керамич. пром-сти и обсуждены некоторые вопросы его хим. анализа. А. Зозуля

15859. **Химический анализ жаропрочных сплавов.** Краль (Chemický rozbor slitin s vysokou pevností v žáru. Král Stanislav), Hutnické listy, 1956, 11, № 6, 376—378 (чеш.)

См. РЖХим, 1957, 1609.

15860. **Метод спектрального анализа катодной меди на металлические примеси.** Гинзбург В. Л., Граменицкий И. Н., Лившиц Д. М., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 927—930

В графите марки МПТУ-2199-49 делают отверстия диам. 7 *мм* и глубиной 30 *мм*, в которых сплавляют медную стружку в дуговой печи при 1100°. Полученные электроды обрабатывают HCl (1 : 1) и промывают дистилл. водой. Переплавление не изменяет состава проб и эталонов. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при дуговом промежутке 2 *мм* и силе тока 4 *а* и фотографируют на среднем спектрографе при ширине щели 0,015 *мм*. Вместо применения 3-ступенчатого ослабителя делают две серии снимков при экспозициях 30 сек. и 1 мин. при предварительном обжиге в 2 мин. Фотопластинки спектральные, тип II. Анализ ведут по эталонам ин-та Гипроцветметобработка для марок меди от М-0 до М-3. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$. Из-за фона некоторые графики непрямолинейны. Аналитич. линии (в А) и пределы конц-ий (в %): Ni 3050,8—Cu 3022,6 (0,006—0,02); Ni 3050,8—Cu 3050,3 (0,001—0,006); Fe 3020—Cu 3022,6 (0,005—0,02); Fe 2599,40/57—Cu 2627,3 (0,001—0,01); Sb 2598,06—Cu 2627,3 (0,001—0,02); Bi 3067,7—Cu 3022,6 (0,001—0,01); Bi 2897,9—Cu 2858,7 (0,005—0,02); Pb 2833,07—Cu 2858,7 (0,001—0,02); Sn 2839,9—Cu 2858,7 (0,001—0,02); Zn 3345,0 — Cu 3329,6 (0,001—0,02); As 2349,8—Cu 2356,8 (0,001—0,02); As 2860,4—Cu 2858,7 A (0,001—0,02). Г. Кибисов

15861. **Титан. Определение примесей.** Тур, Сасс (Titanium Analysis of impurities. Tour Sam, Suss Henry), Light Metal Age, 1956, 14, № 1—2, 16—20 (англ.)

Описаны методы определения Al, Mo, C, Cr Mn, V, W, Fe, N, Mg, Si, Cl, Sn, B, Na, O, H, Ni, Co, Cu, Zr, S, P, Pb, Nb, Ta, Ag, Ca и Ti в металлич. титане и его сплавах. А. Шахов

15862. **Методы определения примесей в цирконии.** Черников Ю. А., Добкина Б. М., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 9, 1019—1024

Описаны колориметрич. методы определения Cd, Ag, Co, Mg, Ni, Cu, V, W, Fe, Cl и Mn в цирконии. Из перечисленных элементов без предварительного отделения определены Ag (экстракционное титрование дитизоном), Cu (экстрагирование хлороформом и колориметрирование родано-пиридинового комплекса), Ni (метод с диметилглиоксимом), W и Mo (экстрагирование бутиловым или изобутиловым спиртом и колориметрирование роданидных комплексов), Fe (роданидный или сульфосалициловый метод), Mn (окисление периодатом или персульфатом до MnO_4^- и колориметрич. титрование), Cl (нефелометрич. метод с $AgNO_3$) и Ti (пероксидный метод); определены после предварительного отделения (экстрагирование в виде диэтилдитиокарбаматов) Cd (дитизоновый метод), Co (метод с нитрозо-R-солью) и V (метод с фосфорвольфрамованадиевой гетерополикислотой). N определяли дистилляционным методом с йодометрич. окончанием, C — по методу сожжения с газометрич. окончанием. Чувствительность предложенных методов (в %): Cd $1 \cdot 10^{-5}$; Ag $1 \cdot 10^{-4}$; Co $1 \cdot 10^{-4}$; Mo $3 \cdot 10^{-4}$; Ni $5 \cdot 10^{-4}$; Cu $5 \cdot 10^{-4}$; V $5 \cdot 10^{-4}$; W $1 \cdot 10^{-3}$; Fe $2 \cdot 10^{-3}$; Cl $2 \cdot 10^{-3}$; Mn $2 \cdot 10^{-3}$; Ti $2 \cdot 10^{-3}$. Р. Моторкина

15863. **Прямой анализ урано-галлиевых сплавов.** Милнер (The direct analysis of uranium-gallium alloys. Milner G. W. C.), Analyst, 1956, 81, № 963, 367—369 (англ.)

2 *г* сплава растворяют в HNO_3, добавляют 20 *мл* конц. H_2SO_4 и выпаривают до прекращения выделения окислов N. После охлаждения добавляют немного воды и выпаривают до удаления H_2SO_4. Остаток растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*. Пробы р-ра отбирают для определения Ga и U. При определении U к анализируемому р-ру добавляют 20 *мл* HCl (уд. в. 1,18), пропускают через Pb-редуктор и титруют р-ром Ce^{4+} с ферроином в качестве индикатора. Содержание Ga определяют по разности и вычисляют кол-во комплексона III (I), которое нужно добавить при титровании Ga р-ром Fe^{3+}. Слабокислый анализируемый р-р разбавляют до ~300 *мл*, добавляют в избытке 0,02 *M* р-р I (37,23 *г* I растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*; титр р-ра устанавливают по 0,1 н. р-ру Zn^{2+} с эриохромом черным T, разбавлением получают 0,02 *M* р-р), нейтрализуют разб. NH_4OH до pH 2,2 по pH-метру, прибавляют 1 *мл* индикатора (2,5 *г* кислого бензохромата K в 100 *мл* воды) и титруют в абсорбциометре 0,02 *M* р-ром Fe^{3+} (растворяют 5,585 *г* Fe в 20 *мл* HCl уд. в. 1,16 окисляют Fe (2+) в Fe (3+) добавлением HNO_3 уд. в. 1,42 доводят объем до 1 *л* и разбавлением получают 0,02 *M* р-р). Содержание Ga определяют по ур-нию Ga (*мг*) = 69,72 $M_2(V_2 - V_1 \times M_1/M_2)$, где M_1 и V_1 — соответственно молярность и объем р-ра Fe, M_2 и V_2 — молярность и объем р-ра I. Ю. Мочалова

15864. **Определение меди и свинца в медных сплавах. Быстрый электролитический метод.** Бертольди, Тартари (Determinazione contemporanea del rame e piombo nelle leghe di rame metodo elettrolitico rapido. Bertoldi S., Tartari A.), Metallurgia ital., 1956, 48, № 6, 272—274 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Описан быстрый электролитич. метод определения Cu и Pb в Cu-сплавах. Навеску сплава 2 *г* смачивают 30 *мл* H_2O и обрабатывают смесью HF, HBO_3 и HNO_3 (150 *мл* HF и 120 *г* H_3BO_3 перемешивают, фильтруют и к фильтрату добавляют 150 *мл* HNO_3, 1 : 1); при ~1% Sn употребляют 5—8 *мл* смеси к-т и 25 *мл* HNO_3 (1 : 1), при ~5% Sn—15 *мл* смеси к-т и 20 *мл* HNO_3 (1:1). При 5—12% Sb и <1% Sn к навеске 1 *г* добавляют 15 *мл*

H_2O, 3—5 *мл* смеси к-т и 15 *мл* HNO_3 (1 : 1); при 5—12% Pb и 1—5% Sn—15 *мл* H_2O, 10 *мл* смеси к-т и 15 *мл* HNO_3 (1 : 1); при 5—12% Pb и 5—10% Sn—15 *мл* воды, 20 *мл* смеси к-т и 15 *мл* HNO_3 (1 : 1); при Pb>12%, а Sn∼5% к навеске 0,3—0,5 *г* добавляют 20 *мл* воды, 10 *мл* смеси к-т и 15 *мл* HNO_3 (1 : 1), после растворения навески нагревают 5 мин. для удаления основной части окислов азота, разбавляют 200—250 *мл* воды и начинают электролиз с электродами Винклера (диам. 55 и 35 *мм*), добавив 5 *мл* 10%-ного р-ра сульфаминовой к-ты; сила тока в течение первых 15 мин. электролиза 0,3—0,5 *а*, затем 1,5—2 *а* вплоть до полного осаждения металлов, после чего ее снижают до 0,5 *а* и добавляют 5—10 *мл* 10%-ного р-ра сульфаминовой к-ты. Катод с осадком Cu промывают водой, спиртом и эфиром, сушат 5 мин. при 100° и взвешивают; анод с осадком PbO_2 промывают водой, сушат 30 мин. при 100 ±10°, охлаждают и взвешивают. Для определения MnO_2, соосаждающегося с PbO_2, осадок растворяют в миним. кол-ве HNO_3 (1 : 1) и добавляют 2—3 *мл* 3%-ной H_2O_2. Электрод промывают водой, добавляют 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), нагревают для удаления H_2O_2 (частичное осаждение $PbSO_4$) и определяют Mn титриметрич. (арсенитным) или фотометрич. методом. Т. Леви

15865. Полярографическое определение меди, цинка и железа в алюминиевых сплавах. Чарнецкая, Порада, Гофман (Polarograficzne oznaczanie miedzi, cynku i żelaza w stopach glinu. Czarnecka Wanda, Porada Sławomira, Hoffman Daniela), Prace Inst. mech., 1956, 5, № 17, 1—6 (польск., рез. русс., франц.)

Полярографич. методы определения Cu, Zn и Fe использованы при анализе Al-сплавов Al4, Al5, Al7 и Al9. Для определения Fe (0,3—1%) 1 *г* сплава растворяют в 25 *мл* HCl + 10 *мл* HNO_3, р-р выпаривают досуха, добавляют 20 *мл* HCl, вновь выпаривают и добавляют 20 *мл* воды; в полученном кислом р-ре Cu^{2+} восстанавливают ∼20 *г* Zn-амальгамы. Декантируют, к р-ру добавляют по каплям 0,2 н. $KMnO_4$ (до неисчезающей в течение 5 сек. окраски), 2 *мл* насыщ. р-ра $H_2C_2O_4$, 5 *г* лимонной к-ты и 0,5 *мл* 0,1%-ного р-ра метилового красного; вводят 25%-ный NH_4OH до pH 5,5—7,6, разбавляют до 200 *мл* и определяют Fe полярографич. методом. Для определения Zn (0,1—0,3%) навеску сплава 1 *г* растворяют в 25 *мл* 25%-ного р-ра NaOH, к р-ру добавляют 15 *мл* 5 н. NaOH, 4 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины и 2 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3, разбавляют до 10 *мл* и измеряют высоту волны восстановления ZnO_2^{2-}. Для определения Cu (0,007—4,57%) полярографируют на фоне 2 н. NH_4OH + 1 н. NH_4Cl. Навеску 1 *г* растворяют в р-ре NaOH, выпаривают. Остаток растворяют в 10 *мл* HCl + 5 *мл* HNO_3, добавляют 25%-ный NH_4OH до осаждения Fe_2O_3, 10 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, 5 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3, разбавляют индифферентным электролитом до 250 *мл* и полярографируют. Т. Леви

15866. Фотоколориметрическое определение ванадия и титана. Пенькова Е. Ф., Гладкова А. В., Новикова Т. В., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 8, 918

Для определения V в сталях применен метод с перекисью водорода, а для определения Ti — метод с хромотроповой к-той. Определение V. 0,5 *г* стали растворяют в смеси к-т (30 *мл* HCl, уд. в. 1,19, и 10 *мл* HNO_3, уд. в. 1,40) или в 50 *мл* H_2SO_4 (1 : 4) прибавляют 3 *мл* H_3PO_4, уд. в. 1,70 (если присутствует W), и 10 *мл* H_2SO_4, уд. в. 1,84 (если разложение пробы производилось в царской водке), и выпаривают до паров SO_3 (при растворении пробы в H_2SO_4 р-р окисляют HNO_3, уд. в. 1,40, и также выпаривают до паров SO_3). Сульфаты растворяют в 50 *мл* H_2O, отфильтровывают SiO_2, фильтрат собирают в мерную колбу емк. 240 *мл*, охлаждают и доводят до метки. Отбирают в две колбы емк. 100 *мл* по 50 *мл* аликвотной порции р-ра, прибавляют последовательно 3 *мл* H_3PO_4, уд. в. 1,70 (если не добавлялась при растворении пробы), 0,01 н. $KMnO_4$ до бледнорозовой окраски, 3—4 капли 2,5%-ного р-ра $H_2C_2O_4$ (через 1—2 мин.) и 2 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2, доводят р-ры до метки, перемешивают и фотоколориметрируют с зеленым фильтром, сравнивая с эталоном. Отделения других компонентов стали, за исключением Ti, не требуется. Определение Ti. Навеску 0,2—0,5 *г* стали растворяют в 50 *мл* H_2SO_4(1 : 4), окисляют HNO_3, уд. в. 1,40, и нагревают до удаления окислов N. Сульфаты растворяют в H_2O, отфильтровывают SiO_2, фильтрат собирают в мерную колбу емк. 250 *мл*, разбавляют до метки и перемешивают; отбирают 25 *мл* в мерную колбу емк. 100 *мл*, прибавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра NH_4SCN, 10 *мл* 10%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$ (для восстановления Fe^{3+}) и нагревают до 49—50° (не выше); через 5—15 мин. р-р охлаждают, прибавляют 20 *мл* 5%-ного р-ра $H_2C_2O_4$ и 4 *мл* 3%-ного р-ра хромотроповой к-ты, доводят до метки, перемешивают и через 5 мин. фотоколориметрируют с зеленым светофильтром, сравнивая с эталоном. Отделения других компонентов стали не требуется. Р. Моторкина

15867. Скоростной анализ железа и стали фотометрическим методом. IV. Быстрое фотометрическое определение малых количеств хрома и никеля в железе и стали. V. Быстрое фотометрическое определение малых количеств ванадия в железе и стали. Каммори (光電光度計よにる鐵鋼迅速分析法の研究.第4報. 鐵鋼中の微量クロム並びにニッケル迅速定量法. 第5報. 鐵鋼中の微量バナジウム迅速定量法. 神森大彦), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, **20**, № 5, 255—258, 258—262 (япон.; рез. англ.)

IV. Для определения Cr пробу растворяют в смеси HNO_3, H_2SO_4 и H_3PO_4, прибавляют $KMnO_4$, избыток $KMnO_4$ восстанавливают мочевиной и $NaNO_2$; прибавляют дифенилкарбазид и HF (для устранения влияния Fe^{3+}) и фотометрируют. Продолжительность определения 12—13 мин; метод применим для анализа сталей, содержащих 0,005—0,78% Cr. Для определения Ni пробу растворяют в HNO_3 и $HClO_4$, выпаривают до появления густых паров, охлаждают, добавляют H_2O до растворения выпавших солей и разбавляют до 250 *мл*; отбирают 25 *мл* полученного р-ра в мерную колбу емк. 100 *мл*; прибавляют лимонную к-ту и NH_4OH, перемешивают, охлаждают, прибавляют р-р J_2 и р-р диметилглиоксима в NaOH, разбавляют до метки и фотометрируют. Продолжительность определения 10—12 мин; метод применим для анализа сталей, содержащих 0,001—0,7% Ni.

V. Если содержание V в стали>0,01%, пробу растворяют в $HClO_4$ и HNO_3, выпаривают до появления густых паров, прибавляют H_2O_2 и HF (для устранения влияния Ti) и фотометрируют. Продолжительность определения 10 мин. Не мешают Cr (до∼0,7%), Ni (до ∼5%), W (до ∼0,6%) и Mo (до ∼0,5%). Если содержание V в стали 0,001—0,07%, пробу растворяют в H_2SO_4 и H_2O_2, избыток H_2O_2 удаляют кипячением, прибавляют $KMnO_4$ (для разрушения карбидов), избыток $KMnO_4$ восстанавливают с помощью H_2O_2 и избыток H_2O_2 удаляют кипячением. Р-р охлаждают до комнатной т-ры, ванадилион окисляют до ванадат-иона с помощью $KMnO_4$, избыток $KMnO_4$ восстанавливают мочевиной и $NaNO_2$, прибавляют H_2SO_4, H_3PO_4 и дифениламин при нагревании до 40°, перемешивают, разбавляют и фотометрируют. Продолжительность определения 12—13 мин. Присутствие W (до 0,1%) не мешает. Сообщение III см. J. Japan Inst. Metals, 1954, 18, 420. Р. Моторкина

15868. Исследование в области анализа металлического никеля. VII. Определение марганца. VIII. Опре-

деление кремния. Йокосука (金屬ニツケル分析法の研究. 第7報. マンガンの定量法. 第8報. ケイ素の定量法. 横須賀繁), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 5, 282—288 (япон.; рез. англ.)

VII. Для определения малых кол-в Mn в металлич. никеле применен фотометрич. метод, основанный на окислении Mn до MnO_4^-. Пробу растворяют в HNO_3, Mn отделяют от Ni соосаждением Mn с $Fe(OH)_3$ в аммиачном р-ре и определяют фотометрически после окисления до MnO_4^- в кислом р-ре $(NH)_4S_2O_8$ в присутствии $AgNO_3$. Обсуждается влияние примесей в никеле и предлагаются способы его устранения.

VIII. Для определения малых кол-в Si в металлич. никеле применен известный фотометрич. метод, основанный на экстракции кремнемолибдата. Изучена одновременная экстракция кремнемолибденовой, фосфорномолибденовой и мышьяковомолибденовой к-т из р-ра Ni в амиловый спирт и экстракция только кремнемолибденовой к-ты из амилового спирта в буферный р-р $NaOH + H_3BO_3$. Определены оптимальные условия конц-ии реактивов, кислотности р-ров при экстрагировании и т-ры и щелочности буферного р-ра. Влияние примесей в никеле на определение Si ничтожно мало. Миним. определяемая конц-ия Si—0,0002%. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 68757. Резюме авторов

15869. Быстрый метод определения кремния и марганца в сплавах алюминия. Фрейтаг (Schnellmethode zur Bestimmung von Silicium und Mangan in Aluminiumlegierungen. Freitag Christa), Chem. Technik, 1956, 8, № 9, 545—547 (нем.)

Стружки исследуемого образца растворяют в смеси к-т (500 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,7 + 400 *мл* HNO_3 уд. в. 1,4 + 100 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,84). Навеска составляет 0,25—2 *г* в зависимости от содержания Si (1—10%), кол-во к-ты 40—60 *мл*. При анализе сплавов, содержащих Mg, сначала добавляют 50 *мл* воды. Нагревают, после окончания бурной р-ции нагрев усиливают. При 200—250° р-р становится бесцветным. Добавляют NH_4NO_3 для окисления коллоидальной S, охлаждают до 100°, добавляют 25—40 *мл* воды и нагревают на песчаной бане. После выделения SiO_2 добавляют 20 *мл* конц. HCl и упаривают р-р до ярко-желтой окраски р-ра. Охлаждают, разбавляют горячей водой до 200 *мл* и перемешивают до перехода SiO_2 в хлопьевидное состояние. Добавляют бумажную массу и фильтруют, применяя для промывания 400—500 *мл* горячей воды. Фильтр сушат, сжигают и прокаливают при 1000° в взвешенном фарфоровом тигле. Для определения Mn к бесцветному р-ру, полученному тем же методом, что и при определении Si, после охлаждения добавляют 100 *мл* воды, 25 *мл* 0,5%-ного р-ра $AgNO_3$, 2 *г* $K_2S_2O_8$ и нагревают при встряхивании. После растворения осадка р-р нагревают до кипения и после появления первого пузырька еще 1 мин. Охлаждают в воде, добавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра NaCl и титруют р-ром As_2O_3, титр которого установлен по пробе сплава известного состава. Метод применим для анализа сплавов Al, содержащих 0,5—20% Si. М. Пасманик

15870. Поведение некоторых твердых силицидов и тугоплавких металлов по отношению к кислым растворителям. Дизен, Хюттиг (Das Verhalten einiger harter Silizide und hochschmelzender Metalle gegen saure Aufschlußmittel. Disen M. K., Huttig G. F), Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, 4, № 1, 10—11 (нем.)

Изучены методы перевода в р-р $MoSi_2$, WSi_2, VSi_2, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $ZrSi_2$ и металлич. Ti, Zr, Cr, Mo и W. Все дисилициды легко переводятся в р-р сплавлением с NaOH, но в этом случае невозможно определение N. По отношению к кислым средам (за исключением смесей HF с конц. H_2SO_4) дисилициды весьма устойчивы. Для определения N рекомендуются следующие способы: для $NbSi_2$ и $TaSi_2$ — растворение в конц. HF + конц. H_2SO_4; для WSi_2, VSi_2 и $ZrSi_2$ — растворение в смеси KHF_2 с конц. H_2SO_4. Для определения N в губчатом Ti последний растворяют в смеси HF + + H_2SO_4 + HCl; Zr в смеси HF+H_2SO_4; Cr в смеси HF + H_2SO_4 + HCl + KHF_2, Mo в H_2SO_4 + KHF_2. При растворении силицидов в кислых смесях остается небольшой осадок, рентгенограмма которого отличается от рентгенограммы исходного в-ва. Перед определением N осадок отделяют (иначе результаты завышены). И. Слоним

15871 Д. Определение алюминия в силикатах. Овсепян Ж. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ереванск. ун-т, Ереван, 1956

15872 П. Быстрый способ определения воды в растворимых порошках определенного химического состава. Цуцуи, Сиба (組成一定なる可溶性粉末試料の水分迅速測定法. 筒井俊正, 芝龜吉), [別府化學工業株式會社, Бэппу кагаку когё кабусики кайся] Япон. пат., кл. 113Д31, № 600, 31.01.55

К определенному кол-ву порошка добавляют такое же кол-во (или объем) воды или же насыщ. раствора этого порошка и измеряют объем полученной смеси при определенной т-ре. Простым математич. расчетом находят содержание воды. в порошке. Вводят обозначения: ρ — плотность безводн. порошка (напр., $(NH_4)_2SO_4$), ρ_S — плотность насыщ. р-ра порошка; P — кол-во порошка, растворенного в 100 ч. воды, A — кол-во безводн. порошка, взятого для анализа, B — кол-во добавленной воды. Для случая, когда порошок не содержит воды, масса безводн. порошка равна $A - PB/100$, масса насыщ. р-ра порошка равна $B(1 + P/100)$ и общий объем: $V = B/\rho_S(1 + P/100) + 1/\rho(A - PB/100)$. Для случая, когда в порошке (в кол-ве A) содержится вода (в кол-ве x), масса безводн. порошка равна $A' - PB/100$, масса насыщ, р-ра порошка равна $B'(1 + P/100)$, где $A' = A - x$ и $B' = B + x$; общий объем смеси $V' = B'/\rho_S(1 + P/100) + 1/\rho(A' - PB'/100)$. По разности $V' - v = x(1 - P/100)(1/\rho_S - 1/\rho)$, зная v, v', P, ρ и ρ_S, находят x. При добавлении к порошку вместо воды насыщ. р-ра порошка получают аналогичные результаты. В. Гусев

См. также: Спектральный анализ 14596; 4580Бх, 4588Бх. Полярография 14918. Хроматография 14973, 14974. Технич. анализы 15108, 15161, 15168, 15185, 16470, 16547, 16709. Анализ почв 4545Бх. Др. вопр. 14592, 14595, 14703, 14706, 14758, 14759, 15084, 16269, 16322; 4541—4543Бх, 4545Бх, 4578Бх, 4582Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

15873. Успехи органического элементарного микроанализа. II. Азот. Кайнц (Zur neueren Entwicklung der organischen Mikro-Elementaranalyse. II: Stickstoff. Kainz G.), Österr. Chem. Ztg, 1956, 57, № 17—18, 242—246 (нем.)

Обзор Библ. 54 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 1271. Т. Леви

15874. Скоростные методы микроэлементарного анализа. Сообщение 12. Одновременное определение углерода, водорода, кремния и галоидов. Климова В. А., Березницкая Е. Г., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 3, 292—298 (рез. англ.)

Исследован процесс разложения галоидсодержащих кремнийорганич. соединений в условиях скоростного сожжения. Разработан метод одновременного опреде-

ления C, H, Si и галоида в различных кремнийорганич. соединениях. Точность метода для C и H $\pm 0,3\%$, для Si $\pm 0,4\%$ и для галоида $\pm 0,6\%$. Сообщение 11 см. РЖХим, 1957, 12141 В. Сазанова

15875. **О газоволюметрическом методе определения содержания углерода, водорода и азота в некоторых органических веществах. Берг Л. Г., Громакова Л. М.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР, Сер. хим. н., 1956, № 3, 73—81

При газоволюметрич. определении C, H и N в органич. в-вах навеску (0,05—0,08 *г*) сжигают в токе N_2 до CO_2, H_2O и N_2 при 650—700° за счет O окиси меди, взятой в большом избытке. C определяют по объему CO_2, H — по объему H_2, образующегося при взаимодействии H_2O с CaH_2. При сжигании одной навески измеряют объем CO_2, из второй навески определяют суммарный объем CO_2 и H_2. C и H можно определять одновременно, путем измерения объема CO_2 и количественного поглощения H_2O. Во избежание конденсации паров H_2O в трубку для сожжения помещают нагретую Cu-спираль, пары H_2O вытесняют током N_2. При определении N воду и CO_2 поглощают, окислы N восстанавливают на Cu-спирали и измеряют объем газа, вытесненного выделившимся N_2. При одновременном определении N, C и H измеряют суммарный объем CO_2 и N_2, количественно поглощая H_2O. После охлаждения трубки CO_2 поглощают сухой щелочью. Определению не мешают P, S, галогены и др. Н. Чудинова

15876. **Определение азота по методу Кьельдаля. Абаффи** (Odrredivanje dusika Kjeldahlovom metodom. Abaffy Fedor), Farmac. glasnik, 1956, **12**, № 7, 283—288 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обсуждается метод Кьельдаля для определения N в органич. в-вах. Кол-во H_2SO_4, требуемое для разложения органич. соединений, зависит от кол-ва солей, присутствующих в смеси для разложения, и может быть заранее рассчитано. Большой избыток солей в смеси для разложения может привести к потере N. В качестве основного компонента смеси чаще всего применяют K_2SO_4, хотя смеси на основе H_3PO_4 более эффективны. Лучшим катализатором является Hg, можно применять также Se (в малых кол-вах). В качестве окислителя обычно применяется H_2O_2, а лучшим методом восстановления окисленных форм является метод Фридриха (Friedrich A. и др. Z. physiol. Chem., 1933, **216**, 68). Лучшим аппаратом для отгонки аммиака является аппарат, предложенный Парнасом (Parnas J. K., Z. analyt. Chem., 1938, **114**, 261) и усовершенствованный Вагнером (Wagner E. C., Industr and Engng. Chem., Analyt. Ed. 1940, **12**, 771). Л. Горин

15877. **Видоизмененный манометрический прибор Ван-Сляйка для определения свободного азота аминогрупп в твердых образцах. Вильямс, Лонг** (Van Slyke manometric apparatus modified for determination of free amino nitrogen in solid samples. Williams Kenneth T., Long Marion C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 144 (англ.)

Реакционная камера прибора Ван-Сляйка модифицирована для более удобного введения проб волокнистых материалов (в частности, шерсти) путем применения шарового шлифа S 35/25. Длина и объем камеры и устройство крана оставлены без изменений. Уровень Hg устанавливают ниже шарового шлифа, верхнюю часть камеры снимают, в нижнюю вводят пробу, 5 *мл* воды и 1 *мл* лед. CH_3COOH. Шлиф смазывают, камеру собирают и скрепляют по месту шлифа зажимом. При р-ции пробы с нитритом N_2 переводят в пипетку Гемпеля, уровень Hg устанавливают ниже шлифа, камеру открывают и остаток удаляют из нижней части отсасыванием. Для промывки употребляют воду. Т. Леви

15878. **Определение общего содержания серы в углеводородах на основе поглощения монохроматических рентгеновских лучей. Эклстон, Уисман** (Total sulfur in hydrocarbons by monochromatic X-ray absorption. Eccleston Barton H., Whisman Marvin L.), Analyt. Chem. 1956, 28, № 4, Part 1, 545—548 (англ.)

Опыты вели на рентгеноспектрографе с приставкой для флуоресцентного анализа. Для построения калибровочной кривой пользуются ур-нием $\ln J_{CHS}/J_{CH} = -(\mu_S - \mu_{CH})wF_S/a$, где F_S — массовая доля S в углеводороде, μ_S и μ_{CH} при 0,587 A являются константами, a — площадь сечения углеводорода и углеводорода $+ S$ являются постоянными при данной конструкции кювет, w — постоянная при взятии идентичных навесок. При опытах измеряют время, необходимое для 4-кратного прохождения через каждую кювету 25 600 плит, вводя в кюветы пробу и цетан (по 8 *г*). Продолжительность анализа $\sim$20 мин. Присутствие в пробе 1% N, O, Na, Cl, Ca, Fe, Pb завышает результаты определения S соответственно на 0,02, 0,07, 0,3, 1. 2, 4, 19%. Метод применен для определения S в нефтепродуктах. Т. Леви

15879. **Микроаналитическое определение различных серусодержащих соединений в газах и твердых материалах. Шратман** (Mikroanalytische Bestimmung verschiedener Schwefelverbingungen in Gasen und in festen Stoffen. Stratmann H.), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 1031—1037 (нем.; рез. англ., франц.)

Присутствующие в газах, жидкостях и твердых материалах серусодержащие соединения восстанавливают H_2 до H_2S на Pt-катализаторе при 700° и определяют H_2S на основе р-ции образования молибденовой сини, пользуясь 3%-ным р-ром $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ в 0,4 н. H_2SO_4. Определяемый минимум соответствует 0,1γ S. Расхождение между результатами параллельных опытов $\pm 1\%$. Присутствие углеводородов в 1000-кратном избытке не мешает. Пользуясь различными восстановителями (5 *г* $SnCl_2\cdot 2H_2O$ + 50 *мл* конц. HCl; 5 *г* $SnCl_2\cdot 2H_2O$ + 30 *мл* конц. HCl + 20 *мл* воды), можно селективно определить H_2S, SO_2 и SO_3, сульфидную, сульфитную и сульфатную S, а также органически связанную S. Для определения SO_4^{2-} восстановление H_2 на Pt-катализаторе ведут при 400°. Т. Леви

15880. **Применение бромной воды для определения серы в угле по методу Эшка. Маррисон, Мотт** (The use of bromine water in the determination of sulphur in coal by the Eschka method. Marrison F. C., Mott R. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 27, 715—716 (англ.)

Доказанное Британской ассоциацией исследования углей (РЖХим, 1954, 50223) отсутствие необходимости в прибавлении бромной воды для превращения всей S в SO_4^{2-} при определении S по методу Эшка при сожжении при 700—800° подтверждено многочисленными анализами. Полученные результаты табулированы. Д. Коднер

15881. **Микроопределение йода в диэтических продуктах и лекарственных препаратах и препаратах, содержащих витамины и минеральные вещества. Леншенфрейнд** (Microdetermination of iodine in dietary foods, vitamin-mineral preparations, and drugs. Menschenfreund David), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, 39, № 2, 523—528 (англ.)

Предложен метод определения малых кол-в J, основанный на окислении J^- до J_2, экстрагировании последнего ксилолом и спектрофотометрировании полученного экстракта. При анализе таблеток последние измельчают до прохождения сквозь сито № 30; жидкости и порошкообразные материалы тщательно перемеши-

вают. Аликвотную порцию, содержащую 0,03—0,1 *мг* J, помещают в Ni-тигель (емк. 10—15 *мл*), добавляют 5 *мл* свежеприготовленного 10%-ного спирт. р-ра KOH, перемешивают, подсушивают и выдерживают при 525° (20—25 мин.) до полного обугливания. Выщелачивают горячей водой, углистый остаток промывают водой на фильтре, выпаривают до ~15*мл*. Р-р нейтрализуют разб. H_2SO_4 (1 : 1), подщелачивают 4%-ным р-ром NaOH до pH 8, доводят до кипения, прибавляют 0,5 *мл* насыщ. р-ра $KMnO_4$, 2 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и выдерживают на паровой бане до коагуляции осадка. Фильтруют, добавляют 6 *мл* горячего 1%-ного р-ра NH_4Cl, выпаривают до 5—7 *мл* в токе воздуха и прибавляют 0,5 *мл* 4 %-ного NaOH (до pH 8). Р-р экстрагируют 15 *мл* ксилола, добавляют 1 *мл* промытого ксилолом р-ра KJ и HCl (1 : 1) до желтой окраски р-ра + 3—4 капли. Водн. слой экстрагируют 10 *мл* ксилола, объединенные органич. фазы сушат над 2 *г* Na_2SO_4 и спектрофотометрируют при 494 *мμ*, употребляя ксилол в качестве нулевого р-ра. Метод точен; продолжительность 7 определений < 2 дней. Т. Леви

15882. **О фотометрическом определении органического фосфора. Де-Франческо** (Sul dosaggia fotometrico del fosforo organico. De Francesco Franco), Boll. Lab. chim. provinc., 1956, **7**, № 1, 13—16 (итал.)

К пробе органич. в-ва, содержащего ~3 *мг* P, в колбе с обратным холодильником приливают за 7—8 приемов 10*мл* смеси для сожжения (70 объемов конц. H_2SO_4+ +20 объемов $HClO_4$ уд.в. 1,56 + 10 объемов конц. HNO_3+ +1,6 *г* Se, растворенного в миним. кол-ве конц. HNO_3). Смесь доводят до спокойного кипения. Если просветления не наблюдается, добавляют 2 капли смеси (20 объемов $HClO_4$ уд. в. 1,56 и 10 объемов конц. HNO_3) и кипятят до просветления, а затем охлаждают. Смесь переносят в колбу и присоединяют р-р после промывания холодильника водой. Se отфильтровывают. Р-р нейтрализуют 25 *мл* 30%-ного р-ра NaOH, добавляют 10 *мл* 50%-ного р-ра HNO_3, 20 *мл* 2,5%-ного р-ра NH_4VO_3, 20 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$, разбавляют до 100 *мл* и через 1 час фотометрируют с фильтром 445 на фотометре Лейтца. Стандартные р-ры готовят из $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Закон Бера выполняется при 0,5—5 *мг* P на 100 *мл* р-ра; погрешность 0,1—0,2%. Д. Кузнецов

15883. **Физико-химические методы определения мышьяка и сурьмы в органических веществах. Сообщение 2. Кислицын П. С., Дружинин И. Г.**, Тр. ин-та химии АН КиргССР, 1956, № 7, 79—92

Выделение As и Sb внутренним электролизом из солянокислых р-ров, полученных после разрушения биологич. проб, происходит количественно, но требует длительного времени и не имеет преимуществ по сравнению с другими методами. Наиболее надежным по точности и быстроте является метод фотометрирования (0,5—1*мг*%As) с помощью $(MH_4)_2MoO_4$ при 590—500 *мμ* и 60—80° через 10—15 мин. после добавления реактивов (конц-ия H_2SO_4 в р-ре ~20об%). Для отделения As от PO_4^{3-} и других мешающих компонентов As отгоняют в виде хлорида. Отгонка занимает 30—40 мин., дальнейшая обработка и фотометрирование 1,5 часа. Метод проверен при исследовании внутренних органов животных, отравленных мышьяком. См. также Ж. аналит. химии, 1951, **6**, № 5, 321—324. М. Пасманик

15884. **Фотометрическое определение воды в этиловом спирте. Оливейра-Медич** (Photometric determination of water in ethanol. Oliveira Meditsch Jorge de), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 2, 49—50 (англ.)

В основу метода положено свойство $K_2Cr_2O_7$ повышать свою растворимость в водно-спиртовой смеси с увеличением содержания воды. К ~5 *г* $K_2Cr_2O_7$ прибавляют 50 *мл* анализируемого этилового спирта, подкисляют 1 *мл* лед. CH_3COOH, выдерживают 20 мин. при периодич. помешивании и фильтруют. Фильтрат спектрофотометрируют или колориметрируют при 520 *мμ*. Калибровочную кривую строят по р-рам спирта различного разбавления. Закон Бера выполняется в пределах конц-ий 0—30% по объему воды в спирте. Необходимо вводить поправку на т-ру. Окраска насыщ. р-ра спирт—вода устойчива по меньшей мере в течение 30 мин. Л. Агранович

15885. **Газоволюметрический метод определения влаги в некоторых органических веществах. Берг Л. Г., Громакова Л. М.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР, Сер. хим. н., 1956, № 3, 37—47

Газоволюметрич. метод определения влажности органич. в-в основан на р-ции $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$. Кол-во H_2O вычисляют по объему выделившегося H_2, измеряемому автоматич. газовой бюреткой. При определении влажности органич. в-в, медленно взаимодействующих с CaH_2 (спирт, спирто-эфирные смеси), содержание H_2O находят по объему H_2, выделившегося за первые 5 мин. Влажность нефти, нефтяных фракций и других вязких в-в определяют в газообразной фазе. Метод не применим для определения влаги в кислотах, нитросоединениях и некоторых других в-вах. Н. Чудинова

15886. **Компаратор для колориметрического определения воды в целлофане. Скопп, Эванс** (Color comparator for determination of water in cellophane. Scopp Howard A., Evens Charles P.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 143—144 (англ.)

Для определения воды методом К. Фишера в процессе производства целлофана предложен компаратор, основной частью которого является источник света; один из лучей проходит через сосуд с р-рителем и индикатором, другой через фильтр 670 *мμ*. Окраску пробы (при титровании реактивом К. Фишера) и стандарта сравнивают, наблюдая оба луча на матовой стеклянной пластинке. В сосуд для пробы вводят до 1/2 его объема CH_3OH, 2 капли 0,1%-ного р-ра метиленового голубого в пиридине, закрывают пробкой (с отверстиями для кончика бюретки, трубки с драйеритом и пробирки для пробы) и титруют при перемешивании магнитной мешалкой, прибавляя реактив К. Фишера (р-р 84,7 *г* J_2 в смеси 269 *мл* пиридина и 667 *мл* CH_3OH, охлаждают на льду и медленно добавляют 64 *г* SO_2; употребляют через сутки) порциями по 0,5 *мл* до совпадения окрасок указанного р-ра и стандарта. Пробы целлофана, содержащие 20—30 *мл* воды, перемешивают несколько минут с указанной смесью для извлечения воды и титруют. Описанный способ установления конечной точки применен при определении воды в бензоле, полиэтилене и бумаге. Присутствие солей типа $BaCl_2$ и тартрата Na вызывает помутнение р-рителя и тем самым затемняет конечную точку. Максим. отклонение результатов описанного метода от среднего значения 0,15 *мг/мл*, среднее отклонение 0,08 *мг/мл*. Т. Леви

15887. **Метод определения дейтерия в органических веществах путем сожжения в запаянной трубке. Треннер, Эрисон, Уокер** (Sealed-tube combustion technique for determination of deuterium in organic compounds. Trenner Nelson R., Arison Byron H., Walker Robert W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 530—531 (англ.)

В запаянную с одного конца трубку диам. 9 *мм*, присоединенную к вакуумному устройству, последовательно вводят навеску исследуемого материала и ~250 *мг* CuO, откачивают 2 часа при 105—110°. Затем трубку запаивают и помещают на 30—40 мин. в печь с т-рой 750—800°, вскрывают в спец. устройстве,

соединенном с установкой для перегонки (приведена схема), включающей U-образную ловушку, охлаждаемую смесью твердая CO_2—ацетон, откачивают (1 мин.) и образовавшуюся воду через спец. капилляр перепускают в микрокювету ИК-спектрофотометра Перкина — Эльмера (модель 099—0018). Для построения калибровочной кривой пользовались разб. р-рами D_2O (99,8%-чистоты). Средняя погрешность ~1%. Т. Леви

15888. Полярографическое изучение гидроперекисей алкилов. Скуг, Лаузеха (Polarographic study of alkyl hydroperoxides. Skoog D. A., Lauwzecha Allen B. H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 825—828 (англ.)

Изучено полярографич. поведение 17 различных гидроперекисей алкилов (ГА) с 4—9 С-атомами. Р-ры ГА разбавляли 95%-ным C_2H_5OH, прибавляли различные индифферентные электролиты (ИЭ), вносили в ячейку, доводили т-ру до 25°, пропускали 10—20 мин. струю N_2 и снимали полярограммы при увеличении прилагаемого напряжения со скоростью 0,148 в 1 мин. Из исследованных ГА только гидроперекиси бутила были достаточно водорастворимыми; водн. р-ры C_2H_5OH хорошо растворяли все ГА и опыты вели со смесями, содержащими 5—60% C_2H_5OH. ГА высокого мол. веса дали четкие волны в р-рах с ⩾40% C_2H_5OH, перекиси амила—с<20% C_2H_5OH, бутила—с<10% C_2H_5OH. При опытах с различными ИЭ наилучшие результаты получены с р-рами H_2SO_4 с формальной конц-ией 0,1—0,5. Величина i_d мало зависит от типа ИЭ. $E_{1/2}$ сдвигаются в сторону более положительных значений по мере увеличения мол. веса ГА и в сторону более отрицательных — при увеличении pH среды и при переходе от нормальных изомеров к вторичным и третичным соединениям. Различие в значениях $E_{1/2}$ является недостаточным для определения ГА в смесях. Максимумы подавляются спиртом и при конц-ии C_2H_5OH⩾20% почти не наблюдаются; рекомендуется все же вводить несколько капель 0,1%-ного р-ра желатины или 0,4%-ного р-ра метилового красного. Установлено, что значение $E_{1/2}$ не зависит от конц-ии ГА, а между i_d и конц-ией ГА существует прямая пропорциональность. Электродная р-ция включает восстановление ГА до соответствующих спиртов; число электронов, участвующих в процессе восстановления гидроперекиси 1-бутила, составляет ~2. Различие в константах диффузионного тока (i_d/C) для разных ГА обусловливает пригодность описанного метода только для определения функциональных групп. Воспроизводимость результатов 1—2%. Т. Леви

15889. Определение «активного водорода» в органических соединениях по методу Терентьева. Ши Шу-цзянь, Се Хэн (利用切林齊夫 (Терентьев) 法測定活潑氫的研究. 師樹簡, 謝珩), 北京大學學報 (自然科學), Бэйцзин дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ) Acta scient natur. Univ. pekinensis, 1956, № 1, 83—88 (кит.; рез. англ.)

Для определения «активного водорода» в различных органич. соединениях применен метод А. П. Терентьева (Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1951, 172). Показано, что указанный метод применим ко многим классам органич. соединений. Оптимальная т-ра определения ~45°; в случае труднорастворимых соединений лучше работать при несколько повышенной т-ре. Замечено влияние на определение присутствия в молекулах группы NO_2 и атомов галогена. Резюме авторов

15890. Определение структуры органических соединений методом хроматографии на бумаге. Рейхль (Papierchromatographische Strukturanalyse. Reichl E. R.), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 955—965 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложен новый метод определения структуры органич. в-в, основанный на сравнении величин $R_м$ ($R_м = R_f/(1-R_f)$ при употреблении двух, соответствующим образом выбранных смесей р-рителей. В этих р-рителях анализируемое в-во должно вести себя, в основном, сходным образом и поведение его должно отличаться лишь в одном отношении (изменение одной групповой константы). Осуществлено определение числа групп COOH в органич. соединениях; для этой цели получают хроматограммы в двух различных смесях р-рителей; в первой кислой смеси (ацетон-0,5 н. CH_3COOH, 3 :1, или этилацетат-лед. CH_3COOH-вода 2 : 1 : 1) карбоксильные группы недиссоциированы; во второй, нейтральной (ацетон-0,5 н. CH_3COONH_4, 3 : 1)-диссоциированы. Хроматографируют в восходящем потоке; разность между величинами $R_м$ при употреблении кислой и нейтр. смеси р-рителей пропорциональна числу групп COOH. Величины R_f в применяемых р-рителях не должны превышать 0,90; молекулы изучаемого в-ва не должны содержать смежных пространственно расположенных групп COOH. Описанный метод проверен на 33 аминокислотах и других органич. к-тах. Т. Леви

15891. Определение степени отвердения и анализ отвержденных эпоксидных смол. Данненберг, Харп (Determination of cure and analysis of cured epoxy resins. Dannenberg Hans, Harp W. R. Jr), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 86—90 (англ.)

Для определения степени отверждения эпоксидных смол вычисляют степень хим. превращения и число поперечных связей. Степени превращения вычисляют по данным определения содержания остаточных эпоксигрупп. Для определения эпоксигрупп предложено два метода: 1) метод спектрометрии в ИК-области, 2) метод набухания. В 1 случае используют полосу поглощения при 10,92 μ, характерную для деформационных колебаний оксиранового кольца. При отверждении смолы кольцо открывается, и полоса поглощения при 10,92 μ исчезает. Образцы для измерений готовят в форме тонких пленок (~0,025 *мм*), между NaCl-пластинами. Число эпоксигрупп вычисляют делением оптич. плотности при 10,92 μ на уд. поглощение и вносят поправку на толщину пленок и поглощение эпоксидов. Во 2 случае анализируемый материал суспендируют в диоксановом р-ре HCl и избыток к-ты через 15 мин. оттитровывают (King G., Nature, 1949, **164**, 706). Результаты спектрофотометрич. и хим. методов удовлетворительно совпадают. Для определения числа поперечных связей оценивают сопротивление образцов смолы деформации и набухаемости в органич. р-рителях. Сопротивление деформации определяют с помощью спец. прибора для измерения твердости (приведена схема), при определении набухаемости смолы порошкообразную пробу (0,5 *г*) выдерживают в парах смеси 1,2-дихлорэтан-гексадекан (молярное соотношение 95 : 5) при 25±±0,3° в течение 24 час. и определяют привес; полученные результаты пересчитывают на средний молекулярный вес звена между поперечными связями. Показатели степени отверждения эпоксидных смол применимы для оценки эффективности агентов отверждения и изучения различных типов этих смол. Т. Леви

15892. Сожжение на платиновой проволоке по Орса; анализ восстанавливающих дымов и определение несгоревших газов (CO, H_2, CH_4) Муан (Orsat a combustion sur fil de platine; analyse de dumées réductrices, restitution des imbrulées gazeux (CO, H_2, CH_4) Moine J), Flamme et thermique, 1956, № 91, 39—41, 43 (франц.)

Сожжение несгоревших газов в отходящих дымах осуществляют после добавления отмеренного объема воздуха. Постоянство объема смеси после ее прохождения через трубку для сожжения указывает на отсутствие

несгоревших газов. Если дымы обладают сильными восстановительными свойствами, то сожжение при введении атмосферного воздуха затрудняется. В этом случае для сожжения по Орса используют чистый O_2 или воздух, обогащенный O_2, с известным содержанием N_2. После поглощения CO_2 и O_2 из анализируемого газа вводят окислитель ($O_2 + N_2 + CO_2$), выполняют сожжение и поглощают CO_2 р-ром KOH, а непрореагировавший O_2 — пирогаллолом или р-ром $CrCl_2$. Приводятся ф-лы для расчета результатов анализа, которые использованы для исследования топочных газов котельной. Н. Полянский

15893. **Применение адсорбционной хроматографии в анализе углеводородов. Фиумара** (Applicazioni della cromatografia di adsorbimento su solido nel campo degli idrocarburi. Fiumara E.), Riv. combust., 1956, **10**, № 5, 369—377 (итал.)

Обзор. Библ. 13 назв. Н. Туркевич

15894. **Быстрый метод определения малых количеств этилена при помощи индикаторных трубок. Кобаяси** (検知管による微量エチレンの迅速定量法. 小林義隆), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organic Synthetic Chem., Japan, 1956, **14**, № 3, 137—141 (япон.)

15895. **Определение общего содержания нафтенов в бензине на основе удельной преломляющей способности. Определение насыщенных продуктов с шестью-восемью атомами углерода. Вуд, Санкин, Мартин** (Total naphthenes in gasoline by refractivity intercept analysis of six-to eight-carbon saturates. Wood J. C. S., Sankin Albert, Martin C. C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 526—530 (англ.)

Для определения нафтенов в бензине приведены диаграммы: уд. вес (при 20°) — уд. преломляющая способность (одна для C_6—C_8 и одна для C_6). Погрешность определения нафтенов в бензине, полученном простой разгонкой нефти, ±2%. Т. Леви

15896. **Определение ароматических углеводородов в продуктах реформинга методом масс-спектрометрии. Араки, Нодзава** (質量分析法によるリホーメート中芳香族炭化水素の各個定量法. 荒木峻, 野澤元), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 6, 675—680 (япон.)

15897. **Анализ углеводородной фракции гильсонита. Сугихара, Мак-Каллох** (Analysis of hudrocarbon fraction of gilsonite. Sugihara J. M., Mc-Cullough Thomas F.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 370—372 (англ.)

Произведено хроматографирование гильсонита (в форме р-ра 20 *г* в-ва в 90 *мл* C_6H_6) на колонке смеси магнезоль (гидратированный кислый силикат магния)-целит (5 : 1), с применением C_6H_6 в качестве проявителя; вытекающий р-р был освобожден от C_6H_6, полученное масло было растворено в петр. эфире и подвергнуто вторичному хроматографированию на той же колонке. После удаления р-рителя получено 4—8% углеводородной фракции, названной «гильтеновой фракцией». Эта фракция была подвергнута фракционированию, разделению на ароматич. и неароматич. части адсорбцией на силикагеле; были сняты спектры поглощения большинства фракций в УФ-области (в качестве р-ра сравнения употребляли 2,2,4-триметилпентан), спектры поглощения в ИК-области, получены молекулярные комплексы с пикриновой к-той и 2, 4 ,7-тринитрофлуореноном, осуществлено гидрирование на скелетном Ni-катализаторе и получены продукты присоединения с CO $(NH_2)_2$. Установлено, что «гильтеновая фракция» содержит 30—40% ароматич. соединений и 60—70% нафтеновых соединений. Т. Леви

15898. **Метод индикации проскока нафталина в реакторах окисления его во фталевый ангидрид. Корнейчук Г. П.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 8, 920

Разработан простой и быстрый способ индикации присутствия нафталина, основанный на возникновении интенсивного зеленовато-голубого окрашивания при взаимодействии нафталина, растворенного в $CHCl_3$, с сухим $AlCl_3$. Приспособление для обнаружения нафталина состоит из стеклянной ловушки с ватным томпоном, надеваемой на шлиф трубки выхода из реактора. После прохождения через ловушку 1—2 *л* газа ватный томпон выталкивают стеклянной палочкой в фарфоровую чашку, наливают на него 0,3—0,5 *мл* $CHCl_3$ и насыпают ~0,2 *г* сухого $AlCl_3$; если в конденсаторе содержится нафталин, то томпон окрашивается в зеленовато-голубой цвет. Фталевый ангидрид, нафтохиноны и другие продукты окисления нафталина не дают этого характерного окрашивания. Указанным способом открывают до 0,05 *мг* нафталина. Продолжительность обнаружения 3—5 мин. Л. Горин

15899. **О применении устойчивых солей диазония в качестве реактивов для обнаружения флавонов методом хроматографии на бумаге. Ней** (Über die Verwendung stabiler Diazoniumsalze als Reagentien in der Papierchromatographie zum Nachweis von Flavonen. Neu Richard), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 5, 321—328 (нем.)

Для обнаружения флавонов предложены устойчивые в воде диазониевые соединения (диазотированный 4-амино-3,6-диметокси-4-нитроазобензол, диазотированный 1-амидо-4-бензоиламидо-2,5-диэтоксибензол и тетраазотированный ди-*o*-анизидин), реагирующие с образованием красящих в-в. Описанным способом можно различить агликоны и их 7-глюкозиды (все флавоны, содержащие в положении 7 остаток сахара, не реагируют с диазосоединениями). Для хроматографирования (на бумаге Шлейхер и Шюлль, 2043а) употребляют по 10γ флавонов. В качестве проявителя используют смесь C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5). После проявления хроматограмму опрыскивают 0,1—0,5%-ным р-ром диазосоединения. Приведены величины R_f и окраски, наблюдаемые при применении указанных проявителя и реактивов для опрыскивания, для 25 флавонов. Т. Леви

15900. **Идентификация органических веществ. XI. Исследование продуктов присоединения галогенидов ртути к алифатическим сульфидам. Вечержа, Гаспарич, Шнобль, Юречек** (Identifikace organických látek. XI. Studie o adičních sloučeninách alifatických sulfidů s halogenidy rtuťnatými. Večeřa Miroslav, Gasparič Jiří, Šnobl Dobroslav, Jureček Miroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 5, 770—778 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1284—1294 (нем; рез. русс.)

Исследованы получение и свойства продуктов присоединения (ПП) галогенидов Hg к органич. сульфидам и изучена их пригодность для идентификации. Подходящие ПП дает только $HgCl_2$, тогда как $HgBr_2$ и HgJ_2 дают плохо кристаллизующиеся или неустойчивые ПП. Разработан способ воспроизводимого получения ПП и исследованы способ кристаллизации ПП, их состав, стойкость на воздухе и т-ра плавления в капилляре и под микроскопом. Установлено, что основной причиной различных т-р плавления, приводимых в литературе, и разного состава ПП является неустойчивость приведенных в-в на воздухе. К 8 *г* $HgCl_2$ в 30 *мл* спирта прибавляют 1 *мл* сульфида; осадок перекристаллизовывают из спирта или из C_6H_6. Состав ПП различен и зависит от сульфида, способа получения и р-рителя,

примененного для кристаллизации. При кристаллизации из спирта состав остается одинаковым, или содержание $HgCl_2$ снижается, при кристаллизации из C_6H_6 молярное соотношение не изменяется, или содержание $HgCl_2$ повышается. Приведены 28 ПП гомологич. ряда сульфидов с алкилами C_1—C_4 (за исключением *трет*-бутильного производного) и $HgCl_2$, их т-ры плавления (по большей части нечеткие) и молярные отношения R_2S: $HgCl_2$=1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3, 2 : 5 и 2 : 7. Рентгенограммы исследованных ПП практически совпадают с рентгенограммой чистой $HgCl_2$; в известных пределах постепенно изменяемое соотношение обоих компонентов свидетельствует о возможности изоморфного замещения. Разработан простой косвенный комплексометрич. метод определения Hg, заключающийся в титровании избытка титрованного р-ра комплексона III, прибавленного к р-ру ПП, при помощи 0,02 *M* р-ра $MgSO_4$ с эриохромом черным Т в качестве индикатора. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 1280. J. Horáček

15901. Открытие следов этанола капельным методом. **Фейгль, Старк** (Spot test for trace ethanol. Feigl F., Stark C.), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 2, 39—40 (англ.)

Метод основан на окислении C_2H_5OH до CH_3CHO и образовании синего пятна с нитропруссидом Na в присутствии морфолина (напр., в моторном горючем, эфире для анестезирующих целей, в некоторых сортах фруктовых соков). К 3 каплям смеси из равных объемов 0,1 н. $KMnO_4$ и H_2SO_4 (1 : 1) в микробюретке прибавляют 1—3 капли анализируемого в-ва (60 γ C_2H_5OH в капле смеси бензина и спирта). Пробирку накрывают кружком фильтровальной бумаги, пропитанной свежеприготовленной смесью равных объемов 5%-ного р-ра нитропруссида Na и 20%-ного водн. р-ра морфолина. При наличии спирта через 2—6 мин. на фильтре появляется синее пятно. По более точному и быстрому методу к 1—3 каплям пробы (содержащей 3 γ C_2H_5OH) прибавляют несколько сантиграммов нагретой Cu-проволоки или CuO и получают пятно, как описано выше. Л. Агранович

15902. Об открытии высших спиртов в спиртах брожения. **Дагетта** (Osservazioni sulle possibilità di riconoscimento degli alcoli superiori nei fermentati alcolici. Daghetta Alberto), Chimica e industria, 1956, **38**, № 7, 576—579 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Изучены различные способы хроматографич. разделения алифатич. спиртов с точки зрения их применимости для анализа спиртов брожения, в частности этилового спирта брожения. Для повышения чувствительности хроматографич. методов рекомендуется следующий способ: 100 *мл* 10%-ного водно-спиртового р-ра, содержащего 100—150 *мг* одного или нескольких высших гомологов спиртов встряхивают с 2 порциями $CHCl_3$ (по 20 *мл*). К органич. слою добавляют 20 *мл* петр. эфира и встряхивают с 3 порциями воды по 15 *мл*. Водн. экстракты объединяют, фильтруют, к фильтрату прибавляют 10 *мл* конц. H_2SO_4. Охлаждают, добавляют 4—5 *г* $K_2Cr_2O_7$ и через ~18 час. производят дистилляцию. Дистиллат экстрагируют эфиром (2 × 15—20 *мл*), к эфирному экстракту добавляют 2—3 капли конц. NH_4OH и испаряют эфир при ~ 20°. Хроматографируют восходящим методом на бумаге ватман № 1, пользуясь в качестве проявителя *н*-C_4H_9OH, насыщ. 1,5 н. NH_4OH. Для обнаружения пятен высших спиртов хроматограмму опрыскивают р-ром бромфенолового синего (к 100 *мл* спирт. 0,04%-ного р-ра бромфенолового синего прибавляют 200 *мг* лимонной к-ты). Описанный метод с успехом применен для анализа 3- и 4-компонентных смесей высших спиртов. Т. Леви

15903. Быстрый метод определения многоатомных спиртов на основе окисления бихроматом; спектрофотометрическое определение трехвалентного хрома. **Сарджент, Риман III.** (A rapid method for the determination of polyols by dichromate oxidation, spectrophotometric measurement of Cr (III). Sargent Roger, Rieman III Wm), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 381—385 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод определения многоатомных спиртов (МС) основан на окислении их $K_2Cr_2O_7$ в среде 50%-ной H_2SO_4. 25 *мл* анализируемого р-ра, содержащего ⩽1 *мэкв* МС, добавляют при перемешивании к 25 *мл* 0,1 н. р-ра $Na_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4 (~100 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до ~ 100 *мл*; 5 *мл* полученного р-ра добавляют к 1 *л* конц. H_2SO_4 и встряхивают, т-ра повышается до ~130°). Полученный р-р и р-р контрольного опыта (с 25 *мл* воды) нагревают 15 мин. на водяной бане, охлаждают и спектрофотометрируют при 610 *мμ*, пользуясь в качестве р-ра сравнения р-ром контрольного опыта. Восстановительную способность МС (в *мэкв* на 1 ммоль) вычисляют по ф-ле $x = A/10a \cdot c'$, где *A* — оптич. плотность, *a* — уд. поглощение, *c'* — конц-ия МС (в ммолях на общий объем р-ра смеси). Описанный метод применим для определения многих органич. восстановителей. Продолжительность двух параллельных анализов 30 мин. Максим. среднеквадратичная погрешность 0,90% (из расчета на содержание МС). Т. Леви

15904. Специфические цветные реакции для некоторых фенолов и применение этих реакций для определения β-нафтола в α-нафтоле и различных компонентов в смеси технических *м*- и *п*-крезолов. **Никола, Бюрель** (Réactions colorées spécifiques de certains phénols et utilisation deces réactions aux dosages du β-naphtol dans l'α-naphtol et des différents constituants du métaparacrésol technique. Nicolas L., Burel R.,), Chim. analyt., 1956, **38**, № 9, 316—321 (франц.)

Для определения β-нафтола в технич. α-нафтоле навеску 1 *г* растворяют в 100 *мл* 99—99,5,%-ного CH_3OH. К 20 *мл* р-ра добавляют 60 *мл* воды (т-ра 10°), 1,4 *мл* 1 н. $NaNO_2$, 15 *мл* 15%-ной HCl, разбавляют до 100 *мл* холодной водой, быстро охлаждают в ледяной бане до 8—10°, фильтруют (отбрасывая первые порции фильтрата), добавляют к 50 *мл* фильтрата 10 *мл* CH_3OH, 2 *мл* 1 н. $NaNO_2$ и разбавляют до 100 *мл*. Через 10 мин. фотометрируют и по калибровочной кривой находят содержание β-нафтола. Для определения *п*-крезола (I) в его смеси с *м*-крезолом (II) готовят стандартные р-ры: по 1 *г* I и II растворяют в 100 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* этих р-ров разбавляют до 100 *мл* (р-ры А и Б). Аналогичным образом готовят р-р пробы (В). В 4 колбы наливают соответственно 6 *мл* А + 14 *мл* Б; 7 *мл* А + 13 *мл* Б; 8 *мл* А + 12 *мл* Б и 20 *мл* В и в каждую добавляют 4 *мл* нитрозо-β-нафтола (1 *г* в 100 *мл* лед. CH_3COOH), 50 *мл* воды, 5 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и (быстро) 2 *мл* 1 н. $NaNO_2$. Через 2—3 часа фильтруют, избыток нитрозонафтола и образовавшийся нитронафтол экстрагируют C_6H_6 (2×50 *мл*), фильтруют окрашенный р-р и фотометрируют; погрешность ±0,5%. Для определения II в смеси с I в 3 колбы соответственно вводят по 3 *мл* р-ра I (1 *г* в 100 *мл* лед. CH_3COOH), по 1 *мл* р-ра *о*-крезола, по 0,1 *мл* р-ра фенола (III) и 5; 5,5; 5,9 *мл* р-ра II (конц-ии всех р-ров аналогичны I). Р-ры во всех колбах разбавляют до 10 *мл* лед. CH_3COOH. В четвертую колбу вводят 10 *мл* исследуемого р-ра (1 *г* образца в 100 *мл* лед. CH_3COOH). Во все колбы приливают по 25 *мл* воды и помещают их на 15 мин. в колотый лед. Затем быстро добавляют по 5 *мл* HNO_3 (уд в. 1,38). Через 1 час добавляют 20 *мл* конц. HCl, экстрагируют C_6H_6 (2×50 *мл*), фильтруют и фотометрируют. Погрешность ±1%. Для определения *о*-крезола и III к 0,5 *г* предварительно перегнанного образца добавляют 15 *мл*

р-ра 50 г $H_2C_2O_4$ + 1 л 80%-ной H_2SO_4 и помещают колбу на 1 час в баню при 50°, перемешивая до растворения крезолов, и переносят на 5 мин. в кипящую баню. После охлаждения фотометрируют (с зеленым и синим фильтром в электрофотометре Менье). Описанные методы применимы в присутствии <1% III и в отсутствие ксиленолов. М. Пасманик

15905. Количественный анализ смесей алкилфенолов в инфракрасной области спектра. Фэр, Фридрик (Quantitative infrared analysis of alkyl phenol mixtures. Fair F. V., Friedrich R. J.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 1886—1888 (англ.)

Количественный анализ в ИК-области спектра (Friedel R. A. и др., Analyt. Chem., 1950, 22, 419) применен для анализа смесей алкилфенолов, содержащих изомеры крезола и ксиленола, в частности, фракций каменноугольного дегтя, кипящих <230°. 50 г дегтя 4 часа экстрагируют 10%-ным водн. р-ром NaOH; водн. фазу обрабатывают 30%-ной H_2SO_4; фенольные соединения отделяют, сушат, фракционируют на колонке (~25 теоретич. тарелок) под давлением (50 мм Hg). Отбирают фракции с т. кип. до 113°; 113—121°; 121°—127°; 127—134°; 134—144°; анализируют 2%-ные р-ры фракций в CS_2 (ширина щели 0,1 мм) и сравнивают с данными анализа эталонов. Приведены кривые поглощения *п*-крезола и 3,4-ксиленола, 2,4-, 2,5- и 3,4-ксиленолов. Разделение *п*-крезола и 3,4-ксиленола необходимо, так как оба эти соединения характеризуются сильными полосами поглощения при 12,2—12,4 μ. Выполнен анализ синтетич. смесей. Отклонения от ожидаемых кол-в от −1,9 до +0,9%. Л. Чепелева

15906. О применимости метода Рашига для анализа смесей крезолов. Кратохвил, Вейгнер (Poznámа k Raschigově methodě pro určování kresolu. Kratochvíl P., Weigner A.). Chem. průmysl, 1956, 6, № 4, 162 (чеш.; рез. русс., англ.)

Метод Рашига видоизменен и применен для определения *м*-крезола (I) в смесях крезолов. Навеску смеси крезолов 2,5 г смешивают с 15 мл конц. H_2SO_4 и выдерживают 60 мин. при 100°. Затем в склянку с указанной смесью, охлаждаемую водой, вносят 90 мл 64%-ной HNO_3; продолжительность кристаллизации тринитро-*м*-крезола зависит от содержания I; при 5,5—10,10—20 и >20% I выдержка составляет, соответственно, 48, 24, 12 и 2часа. Кристаллы тринитро-*м*-крезола отфильтровывают с отсасыванием, промывают 100 мл воды, сушат 2 часа при 100° и взвешивают. 1,74 г тринитро-*м*-крезола эквивалентны 1 г I. Т. Леви

15907. Спектрофотометрическое определение вторичных аминов. Каллис, Уоддингтон (The colorimetric determination of secondary amines. Cullis C. F., Waddington D. J.,), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 2, 158—163 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения вторичных аминов добавляют к двум (по 20 мл) порциям буферного р-ра (содержащего в 1 л 9,53 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и 5,3 Na_2CO_3) по 5 мл 1%-ного р-ра $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ и 10% ацетальдегида. Затем вливают по 5 мл воды и анализируемой пробы и отмечают время. Длина волны максим. поглощения изученных диалкиламинов колеблется в пределах 5600—6000 А. Оптич. плотности измеряют в 1-см кюветах спектрофотометра Уникам SP 500 через определенное время (зависящее от природы вторичного амина); в качестве р-ра сравнения употребляют смесь реактивов. Интенсивность окраски зависит от pH (для диметиламина лежит в пределах 9,6—10,2) и от конц-ии реактива (1—1,5%). Присутствие избытка первичных и третичных аминов и NH_3 не мешает. Б. Товбин

15908. Идентификация органических оснований на основе использования оптических свойств нитробарбитуратов. Вторичные ароматические амины. Дьюи, Плейн, (Identification of organic bases by means of the optical properties of diliturates (Nitrobarbiturates). Secondary aromatic amines. Dewey Bartlett T., Plein Elmer M.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 5, 862—863 (англ.)

Синтезированы нитробарбитураты некоторых вторичных ароматич. аминов: *н*-амиланилина, изоамиланилина, *п*-бензиламинофенола, бензиланилина, *н*-бутиланилина, этиланилина, этил-1-нафтиламина, этил-*о*-толуидина, этил-*м*-толуидина, этил-*п*-толуидина, β-оксиэтиланилина, *п*-метиламинофенола, метиланилина, метил-1-нафтиламина, метил-*о*-толуидина, метил-*м*-толуидина, метил-*п*-толуидина, *м*-нитрометиланилина и *н*-пропиланилина, и изучены их оптич. и кристаллографич. свойства (кристаллич. сингония, угол погасания, показатель преломления, относительное удлинение при разрыве, дисперсия). Приводятся диаграммы кристаллов. Полученные данные могут быть применены для идентификации указанных аминов. Л. Горин

15909. Определение органических оснований с помощью гексанитродифениламина. Часть II. Определение пиридина и применение метода к определению пиридина в спирте. Кертес, Кертес (The determination of organic bases with hexanitrodiphenylamine. Part II. The determination of pyridine with special reference to the determination of pyridine in alcohol. Kertes S., Kertes V.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 2, 154—157 (англ.; рез. нем., франц.)

Описанная ранее цветная р-ция (Часть 1 см. РЖХим 1957, 8592) гексанитродифениламина (I) в присутствии пиридина (I_1) использована для открытия и фотометрич. определения II. К 8 мл р-ра I в диоксане (0,22 г или 2,2 г I в 50 мл диоксана при содержании в пробе соответственно >1 мг или <1 мг II) прибавляют 2 мл анализируемого р-ра (последний разбавляют диоксаном, если конц-ия II>1 мг), фотометрируют при 540 мμ и находят конц-ию II по калибровочной кривой. Определению не мешают CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6, эфир; C_2H_5OH, CH_3OH и ацетон не мешают при конц-ии до 20%, H_2O — до 10 или 5% при определении соответственно больших и малых кол-в II; неорганич. и органич. основания мешают. Для определения II в денатурированном спирте к 5 мл 0,01 *M* р-ра I в диоксане прибавляют 3 мл диоксана + 2 мл анализируемого спирта, фотометрируют при 535 мμ и находят конц-ию II по калибровочной кривой. Не мешают CH_3OH и H_2O при содержании соответственно до 2,5 и 5%. При использовании вновь приготовленных р-ров I строят новые калибровочные кривые. Р-р I в диоксане пригоден для открытия II; открываемый минимум 4γ, предельная конц-ия 10 γ/мл, предельное разбавление 10^5. А. Зозуля

15910. Высокочастотное титрование органических оснований. Бертолио-Риоло, Маркон (Titolazione n alta frequenza di basi organiche. Bertoglio Riolo Carla, Marcon Enzo), Ann. chimica, 1956, 46, № 7—8, 528—535 (итал.)

Описан синтез феназина (I), окиси феназина (II), бензо-α-феназина (III) и бензо-α-феназин-12-N-монокиси (IV), а также разработан потенциометрич. метод их определения титрованием в лед. CH_3COOH с помощью 0,5 н. $HClO_4$·95 г анилина, 375 г нитробензола, 400 г KOH и 800 мл бензола кипятят 5 час. Бензол отгоняют, а осадок II отфильтровывают, промывают водой и CH_3OH. II плавится при 226,5° с разложением. Р-р 20 г II в 200 мл спирта кипятят с 10—20 мл $(NH_4)_2S$, разбавляют водой и выделяют I с помощью 50 мл конц. HCl, I, перекристаллизованной из спирта, плавится при 171°. 36 г 2-нафтиламина, 70 мл нитробензола, 100 г KOH и 200 мл бензола взбалтывают в течение 12 час.,

фильтруют и остаток экстрагируют с помощью 100 *мл* бензола. Из бензольной вытяжки экстрагируют **IV** с помощью конц. HCl и выделяют аммиаком. Получают 9,8 *г* **IV**, имеющий после перекристаллизации из спиртов бензольной смеси т. пл. 179—180°. Р-р 19 *г* **IV** в 250 *мл* спирта кипятят с 30—40 *мл* $(NH_4)_2S$. С помощью 50 *мл* конц. HCl выделяют **III**. Т. пл. **I**, перекристаллизованного из спирта, равна 142,5°. Колич. определения **I**, **II**, **III**, **IV** производят при 25° в 0,5 *M* уксуснокислых р-рах с помощью электронного титроскопа с нормальным стеклянным электродом. Из кривых титрования следует, что погрешность метода составляет $<1\%$.
Н. Туркевич

15911. Использование расщепления пиридинового кольца в аналитических целях. Фрейтаг (Die Pyridinring-Spaltung als analytisches Prinzip. Freytag Hans), Z. analyt. Chem., 1956, **152**, № 1—3, 86—96 (нем.)

На основе литературного обзора р-ций пиридина показана возможность использования расщепления пиридинового кольца для аналитич. целей. Экспериментально показана возможность открытия пиррола, диокситиазола, роданина с помощью продукта, образующегося из облученного УФ-светом пиридина. В связи с ранее проведенными наблюдениями описана улучшенная методика открытия высокосульфонированных масел и N-алкилпиридиновых солей. Описан новый метод открытия амида никотиновой к-ты. Приведены сведения о высокой чувствительности открытия трихлоруксусной к-ты (0,02 γ в 0,1 *мл*) в противоположность малой чувствительности открытия моно- и дихлоруксусной к-ты. Библ. 59 назв.
И. Ефимов

15912. Технический анализ. Фарр (Analysis for industry. Farr J. P. G.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 379, 389—390 (англ.)

Обзор колориметрич. методов определения альдегидов и кетонов. Библ. 70 назв.
Ф. С.

15913. Цветные реакции альдегидов и кетонов с ванилином в щелочной среде. Левин, Татерка (Color reactions of aldehydes and ketones with vanillin in alkaline medium. Levine Victor E., Taterka Michael), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 3, 237—245 (англ.; рез. нем., франц.)

Установлено, что ванилин (4-окси-3-метоксибензальдегид) в щел. среде является хорошим реактивом для открытия карбонилсодержащих соединений, образуя с последними желтые, оранжевые и красные продукты р-ции. 1—2 *мг* исследуемого в-ва помещали в пробирку, прибавляли 1 *мл* 40%-ного (кетоны) или 20%-ного (альдегиды) р-ра ванилина в 10 н. (кетоны) или 5 н. (альдегиды) NaOH и 2 *мл* NaOH; в контрольную пробирку вводили те же реактивы без ванилина. Обе пробирки погружали в кипящую водяную баню на 10 мин. и наблюдали р-цию. Возникновение окраски и ее интенсивность зависят от строения открываемого в-ва и его конц-ии. Р-ция лучше выражена для кетонов, чем для альдегидов, так как последние в щел. среде склонны полимеризоваться. Кетоны, содержащие метильные группы, проявляют наибольшую активность; ацетон (с двумя группами CH_3) дает максим. окраску. По мере укорачивания С-цепи в карбонильных группах реакционная способность кетонов уменьшается. Ароматич. кетоны реагируют слабо или не реагируют совсем. Циклич. кетоны реагируют энергично. Алифатич. альдегиды реагируют лучше, чем ароматические. Введение заместителей в бензольное ядро (галогены, OH, NO_2, NH_2 и т. д.) усиливает р-цию. Среди других изученных соединений положительную р-цию в щел. среде дают кетоновые к-ты, некоторые оксикислоты и аминокислоты, цистеин, аллоксан, аллантоин. Показано, что ванилин как реактив имеет ряд преимуществ перед салицилальдегидом (кристалличен, хорошо растворим в воде, легко взвешивается и очищается, более устойчив в щел. среде и более реакционноспособен).
Л. Горин

15914. Пероксифторуксусная кислота как реактив для определения карбонильных групп альдегидов и кетонов. Хоторн (Peroxytrifluoroacetic acid as a reagent for determination of the carbonyl function in aldehydes and ketones. Hawthorne M. Frederick), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 540—541 (англ.)

Для определения альдегидов и кетонов применен ранее описанный метод (РЖХим, 1956, 29084), основанный на йодометрическом определении CF_3COOH, образующейся при взаимодействии RCOR′ и CF_3CO_3H. Пробу альдегида или кетона ($\sim$2 *г*) разбавляют хлористым этиленом до 25 *мл*, аликвотную порцию 2 *мл* вносят в колбу для определения йодных чисел, охлаждают льдом, добавляют 10 *мл* р-ра CF_3CO_3H и выдерживают 30 мин. при 25—50° (малореакционноспособные карбонильные соединения, напр. ацетон, требуют подогрева в течение 60 мин. при 50°). Затем содержимое колбы охлаждают льдом, добавляют 25 *мл* 25%-ной охлажд. H_2SO_4, 1 *г* KJ и выделившийся J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания органич. слоя. Разность между титром 10 *мл* стандартной CF_3CO_3H и титром реагирующей массы, деленная на 2, равна содержанию карбонильных групп (в *мэкв*). Описанный метод применим для определения только алифатич. альдегидов и кетонов. Погрешность $<10\%$.
Т. Леви

15915. Применение тиокарбогидразонов в органическом функциональном анализе. Дюваль, Нгуэн Дат Сыёнг (Emploi des thiocarbohydrazones en analyse organique fonctionelle. Duval Clément, Nguyen Dat Xuong), Mikrochim acta, 1956, № 4—6, 747—749 (франц.; рез. нем., англ.)

Тиокарбогидразид (**I**) предложен в качестве реактива для определения альдегидов и некоторых кетонов. Для приготовления тиокарбогидразонов (**II**) нагревают при 50° в течение 30 мин. смесь 1 *M* р-ра **I** в 50%-ном C_2H_5OH и 2 *M* р-ра альдегида или кетона в 96%-ном C_2H_5OH; немедленно образуется желтый или красный осадок **II**; последний промывают водой и 50%-ным C_2H_5OH. Элементарным микроанализом доказана следующая структурная ф-ла осадка **II**: (арил или) R—CH=N—NH—CS—NH—N = CH—R (или арил). Приведены т-ры плавления и т-ры начала разложения **II** при нагревании на термовесах (Duval C., Thermogravimetric Inorganic analysis. Amsterdam: Elsevier. 1954, p. 28) со скоростью 150°/час для 20 альдегидов и 2 кетонов. Ацетон с **I** осадка не образует.
Т. Леви

15916. Экспрессный метод определения формальдегида в воздухе. Федотов В. П., Гигиена и санитария, 1956, № 9, 87—89

Метод основан на образовании ярко-красной окраски при нанесении окислительного р-ра на слой силикагеля (**I**), пропитанного $C_6H_5N_2H_3 \cdot HCl$, после поглощения им CH_2O. Для приготовления индикаторных трубок **I** (диам. зерен 0,25—0,6 *мм*) пропитывают свежеприготовленным 0,3%-ным спирт. р-ром $C_6H_5N_2H_3 \cdot HCl$ из расчета 0,5 *мл* реактива на 0,5 *г* **I** при перемешивании до полного высыхания. Полученный материал помещают в стеклянную трубку (высота слоя 2 *см*) диам. 5 *мм* и длиной 6 *см* и уплотняют с двух сторон ватными тампонами. Трубками можно пользоваться 8—10 час. Окислительный р-р (годен 3—4 дня) получают растворением 0,04 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 10 *мл* HCl (уд. в. 1,12). Для приготовления эталонов наносят на картон акварельные краски, получая шкалу цветов, соответствующую 0,0002, 0,0005; 0,001 и т. д. до 0,20 *мг/л* CH_2O, или окрашивают акварельными красками **I** в трубках. При исследовании воздуха его просасывают со ско-

ростью 1 *л* за 2,5 мин., после этого на **I**, со стороны ввода воздуха, наносят ~0,25 *мл* окислительного р-ра (трубка находится в вертикальном положении) и через 1—2 мин. сравнивают окраску с колориметрич. шкалой. Пары ацетальдегида, акролеина, фурфурола, ацетона, C_6H_5OH, H_2S, SO_2 в конц-иях ⩽0,1 *мг/л* не мешают. Данные, получаемые по предлагаемому методу, совпадают с результатами, полученными по методике, принятой в ГОСТ 5607-50. М. Пасманик

15917. **Определение формальдегида в фотографической бумаге-основе. Таубе** (Bestimmung von Formaldehyd in Photorohpapieren. Taube Wolfgang), Chem. Technik, 1956, **8**, № 6, 333—337 (нем.)

Метод определения CH_2O на основе р-ции с хромотроповой к-той (**I**) и H_2SO_4 видоизменен для определения CH_2O в фотографич. бумаге-основе. Образец бумаги (100 *см*²) экстрагируют 100 *мл* воды (1—3 часа при 100°); к пробе вытяжки (2 *мл*) добавляют 3 *мл* воды и 5 *мл* свежеприготовленного реактива (к 100 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 2 *мл* 5%-ного водн. р-ра **I**), через 10 мин. смесь разбавляют 10 *мл* воды и через 10—20 мин. колориметрируют или фотометрируют. Если полученная вытяжка мутная, 2 *мл* вытяжки смешивают с 2 *мл* воды в дистилляционной колбе (приведена схема) с доходящим почти до дна капилляром. Выводная трубка опущена в охлаждаемый приемник с 5 *мл* смеси **I** с H_2SO_4. После дистилляции жидкость из приемника разбавляют до 20 *мл* и фотометрируют или колориметрируют. Для построения калибровочной кривой употребляют р-р, содержащий 0,00668 *мг/мл* CH_2O. Т. Леви

15918. **Определение ацетальдегида в уксусной кислоте методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Капитани, Бини, Пеккатори** (Determinazione spettrofotometrica nell'ultravioletto dell'aldeide acetica nell'acido acetico. Capitani C., Bini B., Peccatori E.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 8, 671—673 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Разработан быстрый и точный метод определения 0,005—0,5% ацетальдегида (**I**) в уксусной к-те. Установлено, что спектр поглощения **I** в УФ-области имеет максимум при 281 *mμ*; коэфф. экстинкции 3,34. В качестве р-ра сравнения применяют чистую CH_3COOH, не содержащую **I**. Для определения **I** пользуются калибровочной кривой или ф-лой x (в %) $= D_{281}/3{,}34$, где D — оптич. плотность при 281 *mμ*. Среднеквадратичная погрешность 0,0042. Т. Леви

15919. **Одновременное титрование альдегидов и кетонов. Баст** (Simultaneous titration of aldehyde and ketone. Bast H.), Indian Soap J., 1956, **21**, № 10, 236—238 (англ.)

Описан новый метод определения альдегидов (**I**) и кетонов (**II**) двойным титрованием. Вначале спирт. р-ром KOH с бромфеноловым синим в качестве индикатора оттитровывают HCl, выделяющуюся в эквивалентном кол-ве при взаимодействии **I** и **II** с хлоргидратом гидроксиламина (известный метод с хлоргидратом гидроксиламина). Затем новую порцию р-ра **I** и **II** титруют спирт. р-ром гидразина с тем же индикатором (1 молю гидразина соответствуют 2 моля **I** и 1 моль **II**). Разница между двумя титрованиями (в пересчете на 1 *г* пробы), помноженная на мол. вес **I**, дает содержание **I** в пробе. Для определения содержания **II** разницу между титрованиями вычитают из кол-ва пошедшего на титрование гидразина и умножают на ½ мол. веса **II**. Второе титрование ведут следующим образом: берут 0,5 *г* пробы, разбавляют 2 *мл* спирта, добавляют 1 каплю р-ра индикатора (1 : 250) и 0,50 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 (р-ция конденсации идет только в кислой среде) и титруют 0,5 н. спирт. р-ром гидразина (из результатов титрования вычитают кол-во добавленной H_2SO_4 (0,50 *мл*). Метод дает хорошие результаты при определении ароматич. **I** и **II**. Р Шафран

15920. **Применение ультрафиолетовой спектрофотометрии в анализе жиров. II. Васкес-Ронсеро** (Aplicaciones de la espectrofotometría ultravioleta al análisis de las grasas. II. Vázquez Roncero A.), Grasas y aceites, 1955, **6**, № 6, 290—297 (исп.)

Обзор литературы по спектрам поглощения жирных к-т, природных масел и определения к-т с конъюгированными, а также неконъюгированными двойными связями. Библ. 21 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 61812. Н. Туркевич

15921. **Разделение жирных кислот методом хроматографии на бумаге в форме N-ацил-N, N'-*бис*-*n*-диметиламинофенилмочевин. Тулус, Изги** (Papierchromatographische Trennung von Fettsauren als N-Acyl-N,N'-bis-p-dimethylaminophenyl-harnstoffe. Tulus M. Rasin, Izgi Osman Y.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 3, 127—132 (нем.)

При взаимодействии между жирными к-тами (ЖК) и карбо-ди-*n*-диметиламинофенилимидом образуются N-ацил- N,N'-*бис*-*n*-диметиламинофенилмочевины (**I**), которые разделяют методом хроматографии на бумаге ватман № 1, пропитанной вазелином (однократное погружение в 10%-ный р-р вазелина в толуоле). Перед опытом бумагу выдерживают 2 часа в хроматографич. камере. Хроматографируют в восходящем потоке, употребляя в качестве проявителя при разделении **I**, производных ЖК C_4—C_{10}, смесь H_2O-лед CH_3COOH-этилацетат (65 : 22, 5 : 12,5), при разделении производных ЖК C_{12}—C_{20} и ненасыщ. ЖК C_{18}— смесь H_2O-лед. CH_3COOH-диоксан (33 : 52 : 15). Т-ру следует поддерживать на постоянном уровне (±1°). Для **I**, производных насыщ. ЖК C_{12}—C_{20} и ненасыщ. ЖК C_{18} проба составляет 2,5 γ (0,5 *μл* 0,5%-ного р-ра **I** в этилацетате); для производных насыщ. ЖК C_4—C_{10} проба составляет 7,5 γ (0,5 *μл* 0,5%-ного р-ра). При употреблении больших проб наблюдается образование «хвостов». Для обнаружения пятен, применяют опрыскивание HNO_2 (открываемый минимум для **I**, производных ЖК C_{12}—C_{20} и ЖК C_{18} 1,5 γ, для производных ЖК C_4—C_{10} 4—5 γ). Приведены R_f (при 22 ± 1°), соответственно, для отдельного компонента и в смеси: **I** лауриновой к-ты 0,69, 0,68; миристиновой 0,62, 0,60; пальмитиновой 0,53, 0,51; стеариновой 0,44, 0,43; арахиновой 0,34, 0,35; олеиновой 0,49, 0,46; линолевой 0,55, 0,53; линоленовой 0,59, 0,59; R_f (при 20 ± 1°) **I** масляной к-ты 0,82, 0,82; капроновой 0,79, 0,78; каприловой 0,73, 0,72; каприновой 0,60, 0,60. Т. Леви

15922. **Определение муравьиной кислоты путем дистилляции с хлороформом. Виллapт, Шёстрём** (The determinarion of formic acid by chloroform distillation. Willart Stig, Sjöström Gunnar), Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, № 5, 296—300 (англ.)

Разработан метод определения HCOOH на основе «фракционированной» азеотропной дистилляции с $CHCl_3$. Круглодонная двугорлая колба соединена с колонкой (высотой 40 *см*), заполненной на 1/4 стеклянными шариками; колонка соединена с холодильником Либиха (45 *см*); во второе горлышко колбы введена воронка. Навеску HCOOH растворяют в $CHCl_3$; аликвотную порцию р-ра 50 *мл* вносят в колбу, добавляют 2 *г* салициловой к-ты (при определении HCOOH в водн. р-ре р-р подщелачивают по фенолфталеину и выпаривают досуха, остаток экстрагируют $CHCl_3$) и начинают дистилляцию. За 2—3 мин. отбирают фракцию 20 *мл* и титруют ее 0,01 *M* спирт. р-ром KOH. Затем добавляют в колбу 20 *мл* свежего $CHCl_3$, отгоняют следующую фракцию 20 *мл* и титруют ее. Описан-

ную процедуру повторяют до постоянного расхода титрованного р-ра (поправка на $CHCl_3$ и индикатор). В результате предыдущих титрований вносят указанную поправку. Для дистилляции практически всей HCOOH (0,182 ммоля из 0,183 ммолей) отбирают 10—13 фракций. Присутствие уксусной, пропионовой, пировиноградной и молочной к-т не мешает. Т. Леви

15923. Открытие ацетата в муравьиной кислоте и ее солях капельным методом. Фейгль, Старк (Spot test for acetate in formic acid and formates. Feigl F., Stark C.), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 2, 46—47 (англ.)

Ацетат, образующийся в газовой фазе в результате пиролиза смеси $(CH_3COO)_2Ca$ и солей HCOOH, открывают по цветной р-ции с нитропруссидом Na (РЖХим, 1957, 15901). 1 каплю анализируемой HCOOH помещают в микробюретку и добавляют при помешивании избыток порошка $CaCO_3$. Смесь осторожно высушивают, охлаждают, покрывают пробирку куском фильтровальной бумаги, пропитанной смешанным р-ром нитропруссида и морфолина, и нагревают; при наличии CH_3COOH образуется синее пятно. Метод позволяет открывать <0,4% CH_3COOH в конц. HCOOH и даже при 20-кратном разбавлении. Менее чувствительно определение молочной, масляной и пропионовой к-т в HCOOH. Л. Агранович

15924. Потенциометрическое титрование нитритом натрия гидразидов карбоновых кислот и продуктов их конденсации с альдегидами. Литвиненко Л. М., Арлозоров Д. Г., Королева В. И. Укр. хим. ж., 1956, 22, № 4, 527—530

Для колич. определения гидразидов карбоновых к-т и продуктов их конденсации с альдегидами (гидразоны) применен ранее разработанный для определения ароматич. аминов метод потенциометрич. титрования нитритом Na в кислой среде в присутствии KBr (РЖХим, 1955, 49252). Навеску в-ва ~ $^1/_4$ ммоль растворяют в 15 *мл* лед. CH_3COOH, р-р переносят в мерную колбу емк. 25 *мл* и разбавляют конц. HCl до метки. Отбирают аликвотную порцию р-ра 5 *мл* (≃7—15 *мг* в-ва), помещают в стакан емк. 50 *мл*, добавляют ~0,5 *г* твердого KBr, опускают Pt-электрод и титруют 0,01 н. р-ром $NaNO_2$ при энергичном перемешивании механич. мешалкой из микробюретки, кончик которой погружен в жидкость. Эквивалентную точку фиксируют по максимуму приращения потенциала ($\Delta\varepsilon/\Delta v$). Описанным методом проанализировано ~70 гидразидов и соответствующих им гидразонов. Точность определения не ниже, чем при анализе ароматич. аминов, и не уступает, а в ряде случаев превышает точность анализа тех же препаратов на содержание N по классич. методу Дюма. При наличии в молекулах гидразидов и гидразонов ароматич. аминогруппы, последняя тоже количественно оттитровывается и не мешает определению. Л. Горин

15925. Высокочастотное титрование некоторых органических функциональных групп. Хара, Уэст (High frequency titrations of some organic functional groups. Hara Reinosuke, West Philip W.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 2, 193—200 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано ВЧ-титрование органич. к-т, к-ты с константой диссоциации ~10^{-3} титруют в водн. р-ре 0,0278 *M* NaOH. Более слабые к-ты с константой диссоциации ~10^{-5} растворяют в пиридине и титруют спирт. р-ром KOH. Для стандартизации этого р-ра в ячейку помещают 100 *мл* пиридина, растворяют в нем навеску бензойной к-ты и титруют спирт. р-ром KOH, при перемешивании р-ра электрич. мешалкой со стеклянными лопастями. Для устранения погрешностей предотвращают поглощение CO_2 и H_2O. При определении органич. оснований в качестве р-рителя используют лед. CH_3COOH. Титруют стандартным р-ром $HClO_4$; для стандартизации этого р-ра к 100 *мл* CH_3COOH добавляют определенное кол-во кислого фталата калия и титруют р-ром $HClO_4$. Органич. в-ва (оксимы и другие комплексообразователи) определяют растворением навески в 25 *мл* C_2H_5OH, р-р разбавляют до 500 *мл*; 100 *мл* р-ра помещают в ячейку и добавляют р-р $CuSO_4$ до освобождения H^+. Приведены ур-ния хим. р-ций и кривые титрования. Б. Товбин

15926. Йодометрическое определение аскорбиновой кислоты с использованием платино-вольфрамового биметаллического электрода. Маханти, Рао, Каннан (Iodimetric estimation of ascorbic acid with the platinum-tungsten bimetallic electrode system. Mohanty S. R., Rao K. R. K., Kannan L. V.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 6, 587—589 (англ.; рез. нем., франц.)

Соединяют последовательно W-электрод, источник постоянной э. д. с. (1,5 *в*), переменное сопротивление *R* (1,5 *ком*), чувствительный гальванометр, Pt-электрод. Доводят *R* до полного отклонения стрелки гальванометра, опускают W—Pt-электроды в стаканчик, в последний приливают водн. р-р аскорбиновой к-ты (0,05—0,15 *г*), прибавляют H_2SO_4 до 2 н. и титруют небольшими порциями при постоянном размешивании стандартным р-ром J_2; конечную точку находят по графику «отклонение гальванометра—*мл* р-ра J_2»; ошибка определения значительно меньше ошибок обычных титриметрич. методов определения аскорбиновой к-ты. А. Зозуля

15927. Микрокристаллоскопическая идентификация барбитуратов. Рапапорт Л. И., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 4, 479

Разработан простой метод получения характерных кристаллов постоянной формы различных производных барбитуровой к-ты. Каплю горячего 1%-ного водн. р-ра (для веронала 3%-ный р-р) кислотной формы барбитурата наносят на предметное стекло и образующиеся кристаллы рассматривают под микроскопом. При исследовании Na-солей небольшую каплю 3—5%-ного водн. р-ра барбитурата наносят на предметное стекло, покрывают покровным стеклом, у края последнего помещают каплю разб. H_2SO_4 так, чтобы она проникла под покровное стекло, и образующиеся кристаллы рассматривают под микроскопом. Особое значение кристаллоскопич. метод открытия барбитуратов имеет для их отличия друг от друга. Для ряда производных (изомеры амитал — натрия и этаминал—натрия, бромаллильные барбитураты) указанный метод является единственным надежным методом их идентификации. Приводятся микроснимки. Л. Горин

15928. Определение гидразида малеиновой кислоты. II. Полярографическое определение. Такэути, Йокоути, Онода. III. Спектрофотометрическое определение в УФ-области. Такэути, Фурусава, Онода (マレイン酸ヒドラジッドの工業分析法. 第 2 報. ポーラログラフ法によるマレイン酸ヒドラジッドの定量. 武内次夫, 横内成人: 小野田潔 第3報. 紫外線吸收を利用する分析法. 武内次夫, 古澤源久, 小野田潔,) 分析化學. Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 7, 399—403; 404—407 (япон.; рез. англ.)

II. Для полярографич. определения гидразида малеиновой к-ты (I) в химикатах для обработки клубней в качестве фона применяют буферные р-ры с pH 3 и 7; $E_{1/2}$ соответственно составляет —0,99 и —1,84 *в* (н. к. э.). Установлена линейная зависимость между конц-ией I и высотой полярографич. волны. Диэтаноламин (II) не мешает. Na-соль I также определяют вышеописанным методом; ее полярографич. поведение аналогично.

III. Для спектрофотометрич. определения I, не содержащего II, употребляют его водн. р-ры или р-ры в 0,0015—0,15 *M* H_2SO_4 с конц-ией I 20 γ/*л*. Спектрофотометрируют при 302 *мμ*. Образцы, содержащие II, растворяют в 0,001—0,3 *M* I или 0,0015—0,15 *M* H_2SO_4 и спектрофотометрируют соответственно при 325 или 302 *мμ*. Небольшие кол-ва сернокислого гидразина и малеиновой к-ты не мешают. Спектрофотометрич. метод более точен и быстр, чем полярографический. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 75388. А. Нагаткина

15929. Фармацевтическое изучение мезоксалиевой кислоты. I. Обнаружение и определение микроколичеств мезоксалиевой кислоты и ее прозводных. Отиан, Окамото, Уэда (メゾオキザル酸の薬學的研究 .第1報. メゾオキザル酸及び關連化合物の微量定性定量. 落合英二, 岡本敏彦, 上田亨), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 11, 1338—1341 (япон.; рез. англ.)

Для определения микроколичеств мезоксалиевой к-ты (I) и ее прозводных (II) использован метод распределительной хроматографии на бумаге. Предварительно I и II переводили в паранитрофенилгидразоны, которые подвергали хроматографированию. Образующиеся на хроматограмме отдельные пятна вырезали, элюировали и элюат после подщелачивания NaOH фотометрировали. Для фотометрирования использована молибденовая синь, которая образуется при взаимодействии фосфорно-молибденовой к-ты с тартроновой к-той, получаемой при восстановлении I.

А. Покровский

15930. Потенциометрическое определение этилксантогената калия. Морис (A potentiometric determinaticn of potassium ethyl xanthate. Maurice M. J.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 6, 583—586 (англ.; рез. нем., франц.)

CS_2 в спирт. р-ре KOH количественно переходит в этилксантогенат калия (I); последний можно потенциометрически титровать р-ром $Cu(CH_3COO)_2$. Р-р I в спиртовом KOH, соответствующий 1—10 *мг* CS_2, нейтрализуют 0,1 н. р-ром CH_3COOH до pH 7 (используют pH-метр) и при постоянном размешивании титруют 0,02 н. р-ром $(CH_3COO)_2Cu$, содержащим 6 *мл* 1 н. CH_3COOH в 1 *л* р-ра, с медным индикаторным электродом; знак э. д. с. при титровании меняется. Метод пригоден для определения CS_2 (стандартное отклонение 0,039 *мг* CS_2 при конц-ии 1,980—7,982 *мг* CS_2). А. Зозуля

15931. Спектрофотометрическое определение 5-кетоглюконата. Шрамм (Spectrophotometric determination of 5-ketogluconate. Schramm Michael), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 963—965 (англ.)

При взаимодействии между 5-кетоглюконатом (I) и сульфатом 1-метил-1-фенилгидразина (при 98°, pH 3—4) образуется окрашенный в розовый цвет продукт с λ (макс) 350 *мμ*. Для удаления белков к пробе добавляли $HClO_4$ до конечной конц-ии 12%. Р-р осветляли центрифугированием, мешающие альдозы удаляли обработкой J_2. 2,5 *мл* р-ра (pH7), освобожденного от белков и содержащего ⩾0,4 μ моля I и ⩽20 молей альдоз, обрабатывают 1 *мл* карбонатного буферного р-ра, pH 10 и 0,8 *мл* J_2. Через 30 мин. (выдержка в темноте) добавляют 0,2 *мл* 0,4 *M* $NaHSO_3$ (обесцвечивание р-ра) и 1 *мл* 2,5 н. H_3PO_4 (pH 3—4); после встряхивания и удаления CO pH р-ра должен составлять 3—4. Затем 2 *мл* полученного р-ра, содержащего 0,05—0,5 μ моля I, смешивают с 1 *мл* 2%-ного р-ра сульфата 1-метил-1-фенилгидразина, нагревают на водяной бане 40 мин., охлаждают до 18—20° и измеряют оптич. плотность, употребляя для сравнения р-р контрольного опыта. Присутствие 2-кетоглюконата в умеренных кол-вах не мешает, а в больших кол-вах — приводит к завышенным результатам. Оптич. плотность р-ра продукта р-ции почти не изменяется во времени (<5% через 1 час). Чувствительность соответствует 0,1 μ моля I, закон Бера выполняется при содержаниях I от 0,05 до 0,5μ моля. Доказана возможность аналитич. обнаружения с помощью описываемого метода I в кровяной сыворотке, в моче и в массе бактериологич. культуры. А. Штейнберг

15932. Об одной реакции, применяемой для идентификации эфиров *п*-оксибензойной кислоты. Ди-Бакко (Su di una reazione di identificazione degli esteri *p*-idrossibenzoici. Di Bacco Giulio), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 5, 191—193 (итал.; рез. англ.)

Метод идентификации производных *п*-оксибензойной к-ты заключается в обработке анализируемого р-ра винной к-той и $NaNO_2$; при последующем прибавлении р-ра $NiSO_4$ появляется красная окраска, а при добавлении конц. H_2SO_4 образуется белый осадок. Навеску 0,01—0,02 *г* анализируемого в-ва обрабатывают 1 *мл* 10%-ного р-ра винной к-ты и 10—12 каплями 10%-ного р-ра $NaNO_2$; кипятят до получения прозрачного желтоватого р-ра и добавляют 8—10 капель 5%-ного р-ра $NiSO_4$; при кипячении окраска р-ра переходит в ярко-красную. Р-р охлаждают в бане с холодной водой и добавляют по каплям 1,5 *мл* конц. H_2SO_4. Образование белого осадка является специфич. признаком наличия производных *п*-оксибензойной к-ты; производные *о*-оксибензойной к-ты описанной конц-ии не дают.

Т. Леви

15933. Идентификация 2,4-динитрофенилпроизводных алифатических аминов методом хроматографии на бумаге. Локхарт (Paper chromatographic identification of the 2 : 4-dinitrophenyl-derivatives of aliphatic amines. Lockhart I. M.), Nature, 1956, **177**, № 4504, 393—394 (англ.)

К 10 γ амина или его хлорида в 0,1 *мл* воды добавляют 0,15 *μл* 1-фтор-2,4-динитробензола (I) в 0,2 *мл* спирта и 0,1 *мл* 0,2 н. $NaHCO_3$. Выдерживают 15 мин. при т-ре 20° и 2 часа при 105° в запаянной пробирке. Избыток I удаляют добавлением р-ра глицина (300 γ в 0,1 *мл*) и выдерживают в течение 2 час. при т-ре 20°. Спирт удаляют в вакуум-эксикаторе, добавляют 0,15 *мл* 0,2 н. $NaHCO_3$ и динитрофениламины (II) экстрагируют эфиром. Эфир выпаривают, остаток растворяют в 5 *μл* спирта и 1,7 *μл* р-ра наносят на бумагу. Разделение производят более полярной фазой смеси $CH_3OHCHCl_3$-вода (10 : 10 : 6) в течение 16 час. Величины R_f и R_A (отношение расстояния, пройденного в-вом, к расстоянию, пройденному 2,4-динитроанилином) для NH_3 и исследованных II: NH_3 0,60 и 1,0; метиламин 0,53 и 0,88; диметиламин 0,48 и 0,80; этиламин 0,40 и 0,67; изопропиламин (III) 0,28 и 0,47; диэтиламин (IV) 0,26 и 0,44; изобутиламин 0,20 и 0,33; изоамиламин 0,12 и 0,20; изогексиламин 0,07 и 0,12. Лучшего разделения III и IV можно достигнуть продлением времени хроматографирования. При помощи элюации пятен 3 *мл* этанола и измерения оптич. плотности метод может быть использован как полуколич. Максим. поглощения первичных II при 345 *мμ*, вторичных — при 365—370 *мμ*. Чувствительность метода 0,5 γ II. Д. Лозовский

15934. Изучение аналитического применения измерения отражательной способности. III. Особенности поверхностной окраски 2,4-динитрофенилгидразонов по цветной шкале. Ямагути, Ито, Бандо. IV. Окраски и максимумы поглощения 2,4-динитрофенилгидразонов в растворе в присутствии щелочных агентов. Ямагути, Фукусима, Табата, Ито (分光反射率測定の分析的應用に關する研究 . 第3報 . 各種2,4-ジニトロフエニルヒドラゾンの表面色のC. I. E.色度圖による表示 . 山口一孝, 伊藤みよ子, 板東きみ子 . 分光反射率測定の分析的應用に關する 研究.

第4報．各種 2,4-ジニトロフエニルヒドラゾンのアルカリ性試藥による呈色．山口一孝，福島清吾，太幡利一，伊藤みよ子），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12, 1332—1335, 1335—1338 (япон.; рез. англ.)

III. Поверхностная окраска 30 различных 2,4-динитрофенилгидразонов нанесена на цветную шкалу по данным спетрофотометрич. изучения отражения света. Указанным способом определена чистота и другие особенности окрасок. Н. Полянский

IV. Измерены максимумы поглощения 32 различных 2,4-динитрофенилгидразонов в ацетоне. Определены и сравнены максимумы поглощения, полученные при прибавлении к указанным р-рам 1%-ного спирт. р-ра NaOH, пиридина или аммиачной воды. Изучена зависимость между характеристич. окраской и хим. структурой 2,4-динитрофенилгидразонов. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 78530. Т. Леви

15935. Улучшенный полумикрометод титриметрического определения фенолфталеина. Субрахманьян, Сринивасан (An improved semi-micro method for the volumetric estimation of phenolphthalein. Subrahmanyam D., Srinivasan M.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B-C)15**, № 1, B30—B33 (англ.)

Описан метод определения фенолфталеина (I), основанный на его йодировании в присутствии карбонатно-бикарбонатного буфера с pH 9,8. Навеску I ~20 *мг* растворяют в 10 *мл* 0,1 *M* $NaHCO_3$ при нагревании при 90°, охлаждают, добавляют 10 *мл* 0,1 *M* $NaHCO_3$ и 10 *мл* 0,1 н. J_2 и смесь разбавляют до 100 *мл*. В описанных условиях йодирование I происходит мгновенно. К 50 *мл* р-ра добавляют 5 *мл* $CHCl_3$, подкисляют 5 *мл* ~4н. H_2SO_4, встряхивают и немедленно титруют 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ по крахмалу. Параллельно ведут контрольный опыт. 1 *мл* 0,1 н. J_2 эквивалентен 0,003976 *г* I. При определении >50 *мл* I необходимо отбирать соответственно меньшие аликвотные порции для подкисления и титрования (10—20 *мл* I). Средняя погрешность ±0,07%. Метод применим для анализа фармацевтич. препаратов после выделения из них I по ранее описанному методу (Official methods of analysis of the Association of official agricultural chemists, 1950, 624—625). Т. Леви

15936. Некоторые новые аналитические применения реакций, зависящих от положительного характера галогена в алкенсульфонилгалогенидах. Савилл (Some novel analytical applications of reactions depending upon the positive halogen character in alkanesulphonyl halides. Saville B.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 660 (англ.)

Тиолы при обработке бромной водой превращаются в соответствующие алкенсульфонилбромиды $R \cdot SO_2 \cdot Br$, образующие при взаимодействии с цианидами цианбромид $NC \cdot Br$, который после удаления избытка Br_2 фенолом легко определяется колориметрически (Aldridge, Analyst, 1945, **70**, 474). Основываясь на этом, проведено косвенное колометрич. определение микрограммовых кол-в тиолов, алкилтиосульфатов Na, S-алкилизотиоуроновых солей и фосфоротиолатов. К водн. р-ру, содержащему $2 \cdot 10^{-7}$ *экв* тиолового в-ва в 1 *мл*, прибавляют бромной воды (насыщ. р-р разбавляется в 10 раз) и равный объем 2%-ного водн. р-ра фенола, содержащего 5% KBr; перемешивают, через 2 мин. добавляют равный объем 0,5%-ного р-ра NaCN и 5-кратный объем реактива Олдриджа. Красный р-р фотоколориметрируют с зеленым светофильтром. Определению мешают CN^- и SCN^-. Л. Горин

15937. Флуориметрический микрометод определения триптофана. Миллер, Джонсон, Миллер (Fluorometric micromethod for determination of tryptophan. Miller Gerald D., Johnson John A., Miller Byron S.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 884—887 (англ.)

Триптофан (I) отделяют от других аминокислот (II) на колонке смолы дауэкс-50 в Na-форме, высотой 15 *см*. 2 *мл* гидролизата (pH 4,0), содержащего ≤6 *мг* II и 2 *мл* р-ра цитрата Na с pH 5,0, вносят в колонку и вымывают 45—50 *мл* цитратного буферного р-ра с pH 4,0. I вымывают 40—50 *мл* фосфатного буферного р-ра (pH 6,8). pH р-ра I устанавливают на уровне 1,38; объем р-ра I должен составлять 50 *мл*. Полученный р-р (≤20γ I) смешивают с 5 *мл* цитратно-хлоридного буферного р-ра с pH 1,38, содержащего 0,8 *г* глюкозы, нагревают 4 часа при 118° и охлаждают. 2 *мл* р-ра разбавляют до 25 *мл* цитратно-хлоридным буферным р-ром с pH 1,8 и вносят в кювету фотофлуориметра Колемана, модель 12С, с фильтрами Корнинг № 5874, 3398 и 4308. В качестве р-ра сравнения употребляют р-р Na-соли флуоресцеина (0,1γ/*мл*). Между конц-ией I и интенсивностью флуоресценции при pH 1,8 существует линейная зависимость. При 12 γ I погрешность метода составляет ±3%. Т. Леви

15938. Открытие и определение 3,3′-дихлорбензидина и 3-оксибензидина. Энгельберц, Бабель (Nachweis und Bestimmung von 3,3′-Dichlorbenzidin und 3-Oxybenzidin. Engelbertz P., Babel E.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz., 1956, **6**, № 3, 58—60 (нем.)

3,3′-дихлорбензидин (I) экстрагируют из водн. нейтр. р-ров при помощи CCl_4, содержащего небольшое кол-во $CHCl_3$. Под действием света и O_2 воздуха $CHCl_3$ разлагается на CO_2, Cl_2 и H_2O; образовавшаяся в качестве промежуточного продукта HClO окисляет I до интенсивно окрашенного хиноидного соединения. Р-р хиноидного соединения фотометрируют на фотометре Элько с применением светофильтров S38 и E52. Отправляемый минимум I 1 : 2 · 10^6. 3-оксибензидин (II) выделяют из водн. р-ров или мочи экстрагированием *м*-крезолметиловым эфиром. Для отделения от бензидина и продуктов его ацетилирования экстракцию производят при pH 14. При взаимодействии II с 1,2-нафтохинон-4 сульфонатом K образуется интенсивно окрашенный продукт (III), пригодный для фотометрирования (фотометр Элько с фильтрами S38, E52). Открываемый минимум II 1 : 2 · 10^6. Для открытия II можно также применять р-ции между III (в р ре 50%-ного водн. пиридина) и $Co(NO_3)_2$ (5%-ный водн. р-р), III (в *м*-крезолметиловом эфире) и $AgNO_3$ и III (в *м*-крезолметиловом эфире) и $NaHSO_3$ (35%-ный водн. р-р). Т. Леви

15939. Реакции идентификации трех тетрациклинов. Фуше (Réactions d'identification des trois tétracyclines. Fouchet A.), Ann. pharmac. franç., 1956, **14**, № 4, 281—283 (франц.)

При нагревании ауреомицина с 50%-ным р-ром $ZnCl_2$ образуется красный осадок, растворимый в воде, слегка подкисленной CH_3COOH, с образованием оранжево-красного р-ра. В описанных условиях тетрациклин дает желтый осадок, растворимый в воде с образованием желто-оранжевого р-ра. При нагревании с р-ром $ZnCl_2$ террамицина (окситетрациклин) образуется фиолетовый осадок, растворимый в воде, слегка подкисленный CH_3COOH. При сплавлении тетрациклинов с $ZnCl_2$ и растворении полученного плава в подкисленной воде получают р-р, из которого, при снижении pH до 1,5 добавлением HCl, выделяют осадок цвета ржавчины, растворимой в C_2H_5OH и ацетоне (слабо — в эфире). После испарения р-рителя получают остаток цвета ржавчины, состоящий из ZnOCl с адсорбированным продуктом разложения тетрациклина. Для идентификации тетрациклинов 2 *мл* р-ра $ZnCl_2$ нагревают до образования на поверхности р-ра пленки, добавляют анализируемый р-р, нагревают 1 мин., разбавляют подкисленной водой и наблюдают окраску р-ра. Т. Леви

15940. Качественный и количественный анализ сульфонамидов методом хроматографии и электрофореза на бумаге. **Ван-Эспен** (Analyse qualitative et quantitative des sulfamidés par chromatographie et électrophorèse sur papier. Van Espen J.), J. pharmac. Belgique, 1956, **11**, № 1-2, 45—60 (франц.; рез. флам.)

Для хроматографирования использована бумага ватман № 1, которую в некоторых случаях импрегнируют 2,5%-ным NH_4Cl. В качестве подвижного р-рителя используют *н*-бутанол, насыщ. конц. NH_4OH. С помощью неимпрегнированной бумаги удается разделить 14 сульфонамидов (I) на 3 группы и выделить в чистом виде сульфамеразин (II), сульфаниламид и иргафен (III). С помощью бумаги, импрегнированной NH_4Cl, I разделяют на 2 группы и выделяют отдельно II, сульфагуанидин, элкозин, глобуцид и III. Хроматографич. разделение дополняют электрофорезом на бумаге. Последний осуществляют при различных pH, используя влияние конц-ии H^+-ионов на диссоциацию различных I. При электрофорезе на плотной бумаге SS 2043 aMgl при pH 8,5 установлена прямая функциональная зависимость между процентом ионизации ряда I и расстоянием, на которое каждый из них перемещается при электрофорезе. Однако при pH 2,35 эта зависимость не выполняется. Оптимальное значение pH для разделения находится между pH изоэлектрич. точки и pH полной ионизации I (7,5—8,5). В боратных р-рах с pH 8,5 электрофорез выполняют при 220 *в*, в ацетатных (pH 7,9) — при 170 *в*. Комбинируя оба метода — хроматографию и электрофорез — и применяя двухмерный анализ, идентифицируют 13 компонентов в смесях I. Для колич. определения 3—5 γ I в водно-ацетоновом р-ре в качестве проявителя используют эфирный р-р азотистой к-ты. Через 2 мин. полоски бумаги опускают в эфирный р-р нафтилэтилендиамина, а затем определяют оптич. плотность красно-фиолетового пятна с зеленым фильтром. В этом случае бумага, импрегнированная NH_4Cl, не пригодна. Точность анализа — не выше 8%. Н. Полянский

15941. Видоизмененный метод для разделения углеводов на угольной колонке. **Андрюс, Хаф, Пауэлл** (A modified procedure for the fractionation of carbohydrates on charcoal. Andrews P., Hough L., Powell D. B.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 658 (англ.)

Для хроматографич. разделения углеводов вместо угольно-целитовых колонок применены угольные колонки (УК). Для приготовления УК в воронку Бюхнера (диам. 10 *см*, пористость 3) последовательно наливают водн. шламм бумажной массы до получения слоя 1 *см* и водн. шламм активированного и промытого к-той угля до получения слоя 4 *см*, и последовательно пропускают H_2O и водн. р-р C_2H_5OH со скоростью 2 *л* в 24 часа. Перед использованием УК снова промывают водн. р-ром C_2H_5OH и H_2O. При помощи УК с последующим хроматографированием на бумаге осуществлено быстрое разделение полисахаридов и продуктов их гидролиза. В качестве элюента применена смесь H_2O и C_2H_5OH. Указанный метод дает результаты, сравнимые с результатами, полученными методом с применением угольно-целитовых колонок, но более удобен и быстр. Л. Горин

15942. Фотометрический метод определения сахаров и родственных веществ. **Дюбойс, Гиллес, Гамильтон, Риберс, Смит** (Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Dubois Michel, Gilles K. A., Hamilton J. L., Rebers P. A., Smith Fred), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 350—356 (англ.)

При взаимодействии сахаров (I), олигосахаридов, полисахаридов и их производных (включая метиловые эфиры со свободныму или потенциально свободными восстановительными группами) с фенолом (II) и конц. H_2SO_4 развивается пригодная для фотометрич. измерений оранжево-желтая окраска. 2 *мл* р-ра I, содержащего 10—70 γ I, вносят в пробирку колориметра, добавляют 0,05 *мл* 80%-ного р-ра II, затем сразу вносят 5 *мл* конц. H_2SO_4 (струю к-ты направляют на поверхность жидкости, а не по стенке пробирки), через 10 мин. пробирку помещают на 10—20 мин. в водяную баню (25—30°) и фотометрируют при 490 *мμ* (для гексоз) или 480 *мμ* (для пентоз и уроновых к-т). Окраска стабильна несколько часов, в качестве р-ра сравнения употребляют смесь воды с указанными реактивами. При определении описанным способом состава полисахаридов и их метиловых эфиров рекомендуется производить предварительное хроматографич. разделение компонентов на бумаге ватман № 1. Хроматограмму проявляют II, насыщ. водой, контрольные хроматограммы опрыскивают смесью *п*-анизидина с CCl_3COOH, участки, соответствующие индивидуальным I, вымывают водой и конц-ию I определяют описанным выше колориметрич. методом. Т. Леви

15943. Открытие и хроматография на бумаге сахаров и фосфатов сахаров в системах с пикриновой кислотой. **Лоринг, Леви, Мосс** (Detection and paper chromatography of sugars and sugar phosphates in picric acid system. Loring Hubert S., Levy Luis W., Moss Lloyd K.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 539—540 (англ.)

Метод открытия сахаров (I) и фосфатов сахаров (II) на хроматограммах на бумаге основан на восстановлении пикратов щел. металлов до пикраминовой к-ты. Пробы, содержащие в 10 *μл* 0,02—0,3 *μ* моля I или II, наносят на линию старта на полосе бумаги ватман № 1 или Шлейхер и Шюлль № 597. Полосу бумаги вносят в хроматографич. камеру, насыщ. парами р-рителя (р-р 4 *г* пикриновой к-ты в 80 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 20 *мл* воды); через 3—5 час. вносят р-ритель и хроматографируют 16—26 час. при 18—20°. Полученные хроматограммы высушивают на воздухе (~30 мин.), опрыскивают свежеприготовленным реактивом (смесь 1 н. NaOH—95%-ный C_2H_5OH 1 : 1) и выдерживают 7—10 мин. при 85°. I и II обнаруживаются в виде красновато-коричневых пятен. Значения R_f: для глицеринового альдегида (III) 0,25—0,32, эритрозы 0,49—0,60, *l*-арабинозы 0,38—0,39, рибозы 0,37—0,49, ксилозы 0,43—0,45, *l*-рамнозы 0,46—0,48, фруктозы (IV) 0,31—0,34, галактозы 0,24—0,28, глюкозы 0,33—0,35, маннозы 0,32—0,37, лактозы 0,09—0,11, мальтозы 0,12—0,15, сахарозы 0,22, раффинозы 0,06—0,07, 2-фосфата III 0,33—0,40, 3-фосфата III 0,19—0,26, 5-фосфата рибозы 0,46—0,49, 6-фосфата IV 0,34—0,39, 1,6-дифосфата IV 0,32—0,34, 6-фосфата глюкозы 0,25—0,27. Т. Леви

15944. Обнаружение пятен сахаров и многоатомных спиртов на одной и той же хроматограмме путем многократного опрыскивания. **Ламбу** (Multiple spray technique for locating sugars and polyols on the same chromatogram. Lambou M. G.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1216 (англ.)

Для обнаружения пятен сахаров и многоатомных спиртов на одной и той же хроматограмме применено последовательное опрыскивание модифицированным реактивом Флери (РЖХим, 1954, 18168) и р-ром фосфата *п*-анизидина (Mukherjee S., Srivastava H. C., Nature, 1952, **169**, 330). При употреблении модифицированного реактива Флери рекомендуются следующие условия: опрыскивание смесью 7,4%-ного р-ра $Hg(NO_3)_2$ с водой (1 : 1); нагрев 10 мин. при 90—100°; опрыскивание смесью 10%-ного р-ра $(CH_3COO)_2Ba$

с лед. CH_3COOH (1 : 10); нагрев 10 мин. для обнаружения пятна инозита и 30 мин. для обнаружения пятен других спиртов. В присутствии этих спиртов рекомендуется повторить обработку смесью $(CH_3COO)_2Ba$ с лед. CH_3COOH и нагрев в течение 10—30 мин. Опрыскивание р-ром фосфата *п*-анизидина производят только после вторичной обработки р-ром $(CH_3COO)_2Ba$. Интенсивность окраски пятна инозита увеличивается во времени; пятна других сахаров постепенно выцветают, но могут быть обнаружены через ≤7 недель. Описанный метод применен для открытия сахаров и многоатомных спиртов в экстрактах растительных материалов. Т. Леви

15945. **Влияние некоторых факторов на результаты определения метилпентоз и кетогексоз методом с антроном. Хелберт, Браун** (Factors influencing quantitative determination of methylpentoses and ketohexoses with anthrone. Helbert J. R., Brown K. D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1791—1796 (англ.)

Изучен метод определения метилпентоз и кетогексоз с антроном и уточнены стандартные условия времени, т-ры, конц-ии, освещения. Смесь 2 *мл* углевода (или р-ра углевода в 27,5 н. H_2SO_4) и 4 *мл* реактива (0,16 *г* антрона, т. пл. 155—157,° растворяют в 10 *мл* 27,5 н. H_2SO_4), нагревают определенное время и охлаждают (3 мин.). Через 20—25 мин. поглощение смеси измеряют спектрофотометром Бекмана при 23 ± 2° и длине волны 625 *mμ* (1-*см* кювета). Длина волны, соответствующая максимуму поглощения смеси, не зависит от т-ры нагревания. Снижение т-ры нагрева (с 90 до 30°) вызывает смещение максимума поглощения в сторону уменьшения, а также увеличение времени развития окраски. Оптимальное время и т-ра нагрева для глюкозы, галактозы, арабинозы, рамнозы, фукозы, фруктозы и сорбозы соответственно 90° и 16 мин., 90° и 8 мин., 80° и 4 мин., 70° и 13 мин., 70° и 13 мин., 60° и 7 мин., 60° и 8 мин. Чувствительность и точность метода повышаются с применением свежеприготовленных реагентов или после старения в течение 30—60 мин. для метилпентоз и кетогексоз и 1—2 час. для антрона. Образцы смесей предохраняют от влияния дневного света. Закон Бера выполняется (для 75—100 γ фруктозы в 6 *мл*, для ≥100 γ сорбозы, рамнозы и фукозы в 6 *мл*). Л. Чепелева

15946. **Определение пентозанов. II. Использование барбитуровой кислоты для определения фурфурола. Бетге, Пешсон** (Determination of pentosans. Part. 2. The use of barbituric acid for determination of furfural. Bethge Olof, Persson Rose-Marie), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 15, 535—539 (англ.; рез. швед., нем.)

Изучена роль различных факторов при взаимодействии фурфурола (I) с барбитуровой к-той (II). Установлено, что при проведении анализа следует пользоваться перекристаллизованной II или строить калибровочные кривые. Конц-ия I должна составлять ≥200 *мг/л* при объеме конечного р-ра 200 *мл*, конц-ия HCl 12—14%. Миним. избыток II должен превосходить теоретич. кол-во не менее чем в 8 раз. Присутствие оксиметилфурфурола значительно снижает выход реакционного продукта, особенно при низких конц-иях I. При высоких конц-иях I (>200 *мг/л*) имеет место соосаждение, при низких — р-ция идет не до конца. При выполнении р-ции при 25° выход близок к теоретич., при 40° — р-ция идет быстрее, чем при нормальной зависимости между скоростью р-ции и т-рой, но выход составляет ≤72% от теории, что объясняется возникновением побочных р-ций или полимеризацией I. Сделан вывод, что II применима для определения пентозанов лишь при условии тщательного соблюдения эксперим. условий; в ряде случаев необходимо пользоваться эмпирич. поправочными коэффициентами. Сообщение I, РЖХим, 1957, 12198. Т. Леви

15947. **Микроскопическое исследование модифицированных крахмалов. Шок, Мейуолд** (Microscopic examination of modified starches. Schoch Thomas John, Maywald Eileen C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 382—387 (англ.)

Для характеристики продажных сортов модифицированных крахмалов применяют различные микроскопич. способы: скопления зерен обнаруживают при наблюдении взвесей крахмала в воде и глицерине, состав смесей оценивают подсчетом зерен в гематометре, образцы предварительно желатинизированного крахмала идентифицируют путем разрушения материала при помощи энзима и изучением нежелатинизированного остатка. Для определения т-ры желатинизации и изучения влияния различных добавок на этот процесс употребляют микроскоп Кофлера. При хим. модификации зернистого крахмала т-ра желатинизации снижается. Положительно заряженные красители (метиленовый голубой) окрашивают анионные продукты типа окисленных крахмалов, эфиров фосфатов и карбоксиметильных эфиров. По степени однородности окраски судят о наличии или отсутствии смесей. Т. Леви

15948. **Спектрофотометрический метод определения степени гидролиза на ранней стадии гидролиза разветвленных компонентов крахмалов под действием альфа-амилаз. Ван-Дайк, Колдуэлл** (Spectrophotometric method for quantitative evaluation of early stages of hydrolyses of branched components of straches by alpha. amylases. Van Dyk John W., Caldwell M. L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 318—320 (англ.)

На начальной стадии процесса гидролиза разветвленных компонентов крахмалов, катализированного α-амилазами, наблюдается сильное уменьшение среднего мол. веса субстрата на каждую гидролизованную глюкозидную связь; для оценки степени гидролиза рекомендуется метод, основанный на измерении оптич. плотности комплексов J_2 с полученными субстратами. Изучение зависимости между показателями оптич. плотности и числом образующихся альдегидных групп дает возможность установить зависимость между скоростью процесса гидролиза (выраженной в показателях оптич. плотности) и числом гидролизованных глюкозидных связей. В ряд колб (емк. 50 *мл*) вводят по 10 *мл* р-ра J_2 (3,1 *г* J_2 и 31 *г* KJ в 1 *л* воды), в одну из колб вносят р-р контрольного опыта (та же смесь, что и при гидролизе, но без энзима) до конц-ии крахмала в конечном р-ре 0,05 *г/л*, в другие колбы добавляют смесь для гидролиза (р-р обезжиренного разветвленного крахмала + амилаза + буферный р-р + соли) и разбавляют до 50 *мл*. Смесь выдерживают при 30° и спектрофотометрируют при 540 *mμ* через различные интервалы времени (р-р контрольного опыта спектрофотометрируют через ≥30 мин. Соотношение поглощений вычисляют по ф-ле $x = D_t/D_0$ (где D_t — оптич. плотность р-ра пробы в момент времени t, D_0 — то же для контрольного опыта) и изображают графически как функцию t. Относительную скорость р-ции определяют по наклону кривой или по обратной величине времени, требующегося для достижения данного соотношения поглощений. Описанный метод быстр, точен и пригоден для изучения кинетики гидролиза разветвленных крахмалов. Т. Леви

15949. **Дифференциальное титрование белков во времени при помощи $^1/_{150}$ н. раствора медно (3+) теллуровокислого калия. Бек** (Die differenzierte, zeitliche Titration von Proteinen mit n/150 Kalium-cupri-3-tellurat. Beck G.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 977—981 (нем.; рез. англ., франц.)

При дифференциальном титровании белков, производимом через определенные интервалы времени $^1/_{150}$ н. р-ром медно (3+) теллуровокислого калия (I), получают характерные кривые зависимости: кол-во Cu(3+) (в *мл*) — время (в мин.), имеющие максимумы и дающие возможность оценить число пептидных связей. При титровании казеина указанные максимумы становятся отчетливо видимыми на кривых при употреблении навесок ⩾60 *мг*, при титровании глобулина — при 40 *мг*. В указанных условиях для окисления по месту всех пептидных связей требуется ~25 *мл* 1/150 н. I (переход фиолетовой биуретовой окраски в синюю). Кривые, полученные при титровании белков больных раком и диабетом, имеют форму, отличающуюся от нормальной. Т. Леви

15950. Обнаружение тритерпеноидных гликозидов на бумажных хроматограммах. Белич (Detection of triterpenoid glycosides on paper chromatograms. Belič I.), Nature, 1956, **178**, № 4532, 538 (англ.)

Р-ция Либермана — Бурхарда использована для обнаружения тритерпеноидных гликозидов на бумажных хроматограммах. Высушенную хроматограмму опрыскивают смесью $CHCl_3$-$(CH_3CO)_2O$ (1 : 1); на стеклянную пластинку наносят тонкий слой конц. H_2SO_4, на пластинку помещают опрысканную хроматограмму; затем хроматограмму при помощи стеклянной палочки слегка смачивают H_2SO_4. Через несколько минут гликозиды обнаруживаются в виде красных пятен. Линию старта и пятна отмечают на противоположной поверхности стеклянной пластины до разрушения бумаги под действием H_2SO_4 (при употреблении бумаги ватман № 1 последняя разрушается через 15 мин.). Чувствительность метода может быть повышена при изучении хроматограммы в УФ-свете (оранжевая флуоресценция). Присутствие олигосахаридов и аминокислот не мешает. Для открытия тритерпеноидных продуктов в растительных материалах, содержащих тритерпены, спирт. экстракт (70%-ный) хроматографировали со смесью C_4H_9OH-CH_3COOH (Partridge S. M., Biochem. J., 1948, **42**, 238) в качестве проявителя и хроматограммы обрабатывали описанным методом. Т. Леви

15951. К применению пикролоновой кислоты для микрокристаллоскопического открытия алкалоидов. Позднякова О. Т., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 4, 531—535

Установлено, что р-ция пикролоновой к-ты (Kofler L., Müller F., Mikrochemie, 1937, **22**, 43) с алкалоидами: ареколином, атропином, гиосциамином, морфином, пилокарпином, сальсолином, сальсолидином, котарнином и стрихнином, является специфичной, чувствительной и может быть применена для их микрокристаллоскопич. открытия. По форме и цвету образующихся кристаллов (приводятся микрофотографии), а также по некоторым их оптич. константам (плеохроизм, знак удлинения и угол погасания) можно судить о наличии того или иного алкалоида. Приведены данные о характере кристаллич. осадков и чувствительности р-ций. Л. Горин

15952. Алкалоиды группы вератрина. II. Хроматография на бумаге алкалоидов из *Schoenocaulon officinale* и некоторых их структурных аналогов. Мацек, Ванечек, Вейделек (Veratrové alkaloidy II. Papirová chromatografie alkaloidů ze *Schoenocaulon officinale* a některych jejich strukturálních analog. Macek Karel, Vaněček Stanislav, Vejdělek Zdeněk J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 4, 539—545 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ 1956, **21**, № 4, 987—994 (нем.; рез. русс.)

Методом хроматографии на бумаге разделены алкалоиды, входящие в состав вератрина (I), полученного из семян сабадиллы (*Schoenocaulon officinale*), и определены их характерные константы. Кроме алкалоидов эфирного типа цевадина (II), вератридина (III) и цевацина (IV), исследованы продукты их гидролиза: аминоспирты, протоцевин (V), цевагенин (VI) и цевин (VII) — а также ряд органич. к-т. С целью гидролиза указанных алкалоидов 1 *г* I кипятят с 6 *мл* CH_3OH и 4,1 *г* 10%-ного р-ра NaOH в течение 20 мин. Избыток щелочи и Na^+ удаляют пропусканием через вофатит KS, а фильтрат нейтрализуют NH_4OH и наносят при 18° на бумагу ватман № 1, ватман № 2 или на чехословацкую бумагу KVK. Проявление аммониевых солей органич. к-т производят смесью *н*-C_4H_9OH и 1,5 н. NH_4OH (1 : 1); пятна окрашивают слабокислым р-ром бромфенолового синего (50 *мг* в 100 *мл* 96%-ного спирта). Определены R_f для уксусной (0,12), ангеликовой (0,34), бензойной (0,42), анисовой (0,40), вератровой (0,26), 3,4,5-триметоксибензойной (0,36), ванилиновой и ацетованилиновой (0,26) к-т. Увеличение (0,13) кол-ва метоксильных групп в бензольном ядре незначительно понижает величину R_f. Для хроматографирования аминоспиртов их спирт. р-р наносят на бумагу и проявляют смесью $C_5H_{11}OH$—CH_3COOH — H_2O (4 : 1 : 5). Опрыскивают реактивом Драгендорфа (VIII) или конц. H_2SO_4. Определены R_f для V (0,30), VI (0,19), VII (0,35), а также для III (0,55). Открываемый минимум: для V 60 γ с VIII, 25 γ с H_2SO_4 в УФ- и 20 γ при обычном свете; для VI 50 γ с VIII, 3γ с H_2SO_4 в УФ-, а также обычном свете; для VII 40 γ с VIII, 25 γ с H_2SO_4 в УФ- и 20 γ при обычном свете. Для отделения V от VII употребляют бумагу, пропитанную $HCONH_2$ и хроматографируют в течение 50—80 час. с применением $CHCl_3$ в качестве проявителя. При этом V и VI остаются на линии старта, VII перемещается на 8—12 *см* а IV вымывается из бумаги. Алкалоиды эфирного типа наносят в хлороформном р-ре на бумагу, которую пропитывают 50%-ным спирт. р-ром $HCONH_2$. Для проявления применяют $CHCl_3$ (в течение 10—15 мин.). Определены R_f для IV (0,03), II (0,23), III (0,38), ацетилцевина (0,03), диацетилцевина (0,14), бензоилцевина (0,22), дибензоилцевина (0,82), анизоилцевина (0,28), вератроилцевина (0,38) 3,4,5-триметоксибензоилцевина (0,47), ацетованилоилцевина (0,39) и сульфовератроилцевина (0,20). При хроматографировании при т-ре 18° следует прибавить 20% C_6H_6 с целью понижения R_f. Открываемый минимум для III 20 γ с VIII и H_2SO_4 в УФ-, 5 γ при обычном свете; для IV 20 γ с VIII, 3 γ с H_2SO_4 в УФ- и 5 γ при обычном свете; для V 40 γ с VIII, 5 γ с H_2SO_4; для VI 40 γ с VIII, 3 γ с H_2SO_4 в УФ- и 1 γ при обычном свете; для VII 20 γ с VIII, 10 γ с H_2SO_4 в УФ- и 5 γ при обычном свете. Сообщение I *см* РЖХим, 1956, 32614. Jiři Vaněček.

15953. Применение хроматографии на бумаге для выполнения некоторых характерных реакций алкалоидов и симпатомиметических аминов. Хассон (Aplicacão à cromatografia em papel de algumas reações características de alcalóides e aminas simpaticomiméticas. Hassón Aída), An. Acad. brasileira cienc., 1955, **27**, № 3, 285—288 (порт.)

Хроматографируют на бумаге ватман № 1, употребляя в качестве р-рителя смесь *н*-C_4H_9OH=CH_3COOH=H_2O (4 : 1 : 5). При применении реактива Манделина (0,5%-ный р-р метаванадата Na в разб. H_2SO_4 (I) (2 : 3)) обнаруживают бруцин (II) (ярко-красная окраска (ОК), переходящая в желтую), стрихнин (III) (розовая ОК) и иохимбин (красная ОК, переходящая в желтовато-зеленую). Открываемый минимум 10 γ. Опрыскиванием 1%-ным р-ром $K_2Cr_2O_7$ в I открывают II (ярко-красная ОК) и III (фиолетовая ОК, переходящая в розовую). Открываемый минимум 10 γ. Реактивом Витали обнаруживают атропин и скополамин (фиолетовая ОК), наркотин (желтая ОК), гидрастин (зеленая

ОК) и тебаин (коричневая ОК, переходящая в ярко-красную под действием щелочей). Открываемый минимум 20 γ. Конц. HNO_3 окрашивает морфин (IV) на хроматограмме в интенсивно-желтый цвет. При помощи р-ра роданида Co (1 *г* KSCN и 1 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 100 *мл* 50%-ного спирта) обнаруживают 20 γ спартеина, III, эфедрин (V), дезоксиэфедрин (VI), кокаин, никетамид (диэтиламид никотиновой к-ты) и кардиазол (пентаметилентетразол), которые образуют синие пятна. Реактив Вазицкого (10%-ный р-р *n*-диметиламинобензальдегида в I) дает с IV зеленую ОК. Новокаин (VII) обнаруживают NaBrO (0,7 *мл* Br_2 в 100 *мл* 5%-ного р-ра NaOH) по ярко-красной ОК или после 2-минутного диазотирования (при помощи 0,1 н. $NaNO_2$ в 90%-ном спирте и 0,1 н. HCl в 30%-ном спирте) β-нафтолом (2%-ный р-р в 1 н. спирт. р-ре NaOH) по лососево-розовой ОК. 3-минутным действием реактива Эрлиха (смесь 1 об. ч. 0,5%-ного водн. р-ра сульфаниловой к-ты и 1 об. ч. 5%-ного р-ра $NaNO_2$) с последующей обработкой хроматограммы 10%-ным р-ром Na_2CO_3 (VIII) обнаруживают IV (желтая ОК, переходящая в ярко-красную), VII (ярко-красная ОК, переходящая в желто-коричневую), симпатол (IX) (4-оксифенилметиламиноэтанол, желтая ОК), супрафен (X) (4-оксифенил-2-метиламинопропанол, коричнево-желтоватая ОК) и паредринол (XI) (*n*-фенил-2-метиламинопропанол, ярко-красная ОК). V и VI обнаруживают также реактивом Фейгля — Ангера, т. е. 1%-ным р-ром нитропруссида Na и 10%-ным р-ром ацетальдегида, в течение 3 мин. с последующей обработкой хроматограммы 10%-ным р-ром VIII (образуются синие пятна). Открываемый минимум 10 γ VI и 20 γ V. IX, X и XI обнаруживают также при помощи р-ции Геригросса. Н. Туркевич

15954. Топохромическая идентификация алкалоидов и аминов. Хиноны в качестве проявителей. Вахсмут (Identification d'alcaloïdes et d'amines par topochromie. Les quinones en tant que révélateurs. Wachsmuth H.), J. pharmac. Belgique, 1956, 11, № 1-2, 86—96 (франц.; рез. флам.)

Метод идентификации алкалоидов, некоторых аминов и аминокислот основан на образовании окрашенных соединений при действии производных хинонов в присутствии пиридина (I). Для анализа берут каплю р-ра с содержанием определяемого в-ва 50—100 γ, высушивают на воздухе и опрыскивают спирт. р-ром реактива с добавкой 5—10% I. В некоторых случаях после добавления реактива необходимо нагревание смеси. Образующиеся пятна в УФ-свете в ряде случаев флуоресцируют. Конц-ия определяемого алкалоида, реактива и I может оказывать влияние на результаты р-ции. В качестве реактивов используют бензохинон (II), 1,4-нафтохинон (III) и β-нафтохинонсульфонат натрия (IV). В присутствии моно- и триэтаноламина диэтаноламин можно обнаружить по р-ции с II по появлению зеленой флуоресценции при освещении продукта р-ции УФ-светом. III дает флуоресцирующие продукты с ди- и триэтаноламином. IV дает с этими аминами различно окрашенные продукты. При действии IV на первитин появляется красное окрашивание; с бензедрином IV не реагирует. При действии спирт. р-ров III или IV на папаверин в присутствии I появляется красное окрашивание. При действии спирт. р-ра II на бензедрин, эфедрин и первитин красное окрашивание быстро развивается только в присутствии последнего. Если реактив в этом случае не содержит добавок I, то эфедрин дает фиолетовое, а симпатол розовато-лиловое окрашивание. Продукт р-ции с симпатолом флуоресцирует в УФ-свете. При действии водн. р-ра антрахинон-1-сульфоната натрия с добавками I на разб. р-ры новокаина и пантокаина, в первом случае появляется желтоватая окраска, во втором — темно-коричневый осадок. С бруцином в этих условиях образуется красно-коричневый продукт; стрихнин не дает р-ции. Н. Полянский

15955. Определение алкалоидов в табаке методом хроматографии на бумаге. Джефри, Иофф (Paper chromatographic method for determining alkaloids in tobacco. Jeffrey R. N., Eoff W. H.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 1903—1905 (англ.)

Смесь алкалоидов (I) получают обработкой 0,25—2 *г* сухого или 50—100 *г* свежего табака 25 *мл* или соответственно 100 *мл* 50%-ного р-ра ацетона. Порции (10 *μл*) полученного экстракта наносят на бумагу ватман № 1, промытую смесью 0,1 *M* фофатный буфер (pH 6,5)-CH_3OH (1 : 1). Хроматограмму проявляют смесью, состоящей из 100 *мл* *трет*-$C_5H_{11}OH$, 20 *мл* воды и 0,3 *г* этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты, сушат, опрыскивают 0,2 *M* р-ром ацетатного буфера (pH 5,6) и помещают в камеру с кристаллич. BrCN; продувают воздухом и сравнивают с контрольной хроматограммой. Никотин дает лимонно-желтые пятна ($R_f \sim 0,6$); норникотин — желтые (R_f 0,10) и анабазин — желтые, переходящие в розовые (R_f 0,16). Содержание I оценивают визуально. Наиболее благоприятный интервал для подобной оценки 2—4 γ I. Сравнены данные различных методов определения никотина, норникотина и других I в табаке сорта Мерилэнд. Описанный метод позволяет идентифицировать большее число пиридиновых соединений, чем другие методы. За 1 неделю анализируют 300 образцов; обнаруживают ≥ 0,25 γ I. Л. Чепелева

15956. Разделение кофеина, аспирина и фенацетина методом электрофореза на бумаге. Вьетти-Микелина (Séparation de caféine, aspirine et phénacétine par électrophorèse sur papier. Vietti-Michelina Maria), Pharmac. acta helv., 1956, 31, № 6, 347—349 (франц.; рез. нем., англ., итал.)

Наилучшие результаты разделения кофеина (I), аспирина (II) и фенацетина (III) достигаются при использовании фосфатно-щел. буферного р-ра с pH 6,2 для обеспечения проводимости между электродами. В р-р помещают полоску бумаги (34 × 5 *см*), которую отжимают между двумя фильтрами. На расстоянии 13 *см* от одного из концов полоски помещают испытуемый р-р, содержащий не ≤100γ I или III и 20γ II. Через систему пропускают ток силой 2 *ма* в течение 5 час. При этом III остается на месте нанесения р-ра, а I и II перемещаются, причем II быстрее, чем I. При освещении светом лампы Вуда II испускает сине-фиолетовую флуоресценцию. Для распознавания III пользуются р-цией с HNO_3, которая переводит III в *o*-нитрофенацетин интенсивно желтого цвета. I идентифицируют по р-ции с йодом или по появлению желтой окраски при действии 1%-ного водн. р-ра фосфорномолибденовой к-ты. Н. Полянский

15957. К вопросу об определении кофеина в различных пищевых продуктах. Эйзенбранд Пфейль (Beitrag zur Bestimmung des Coffeins in verschiedenen Lebensmitteln. Eisenbrand J., Pfeil D.), Z. analyt. Chem., 1956, 151, № 4, 241—258 (нем.)

Для определения кофеина (I) в настое кофе и чая предложен метод спектрофотометрии в УФ-области (при 273 *мμ*). При анализе настоя кофе употребляют пробы 0,05—0,1 *мл*. Для выделения I применяют метод хроматографии на бумаге (Шлейхер и Шюлль 2043 *в*); в качестве проявителя употребляют смесь C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-H_2O (8 : 0,5 : 11,5). Достигнуто хорошее разделение I и тригонеллина. Пятна I обнаруживают в УФ-свете (Hg-лампа, 253,7 *мμ*), отмечают Pb-карандашом, участки пятен вырезают и обрабатывают водой (10 *мл*). Полученную вытяжку употребляют для спект-

рофотометрич. измерений. Молярный коэфф. экстинкции при 273 *мμ* составляет 9342. Результаты спектрофотометрич. и весового методов хорошо совпадают. Для приближенного определения I хроматографич. разделения не применяют; после построения кривой светопоглощения соединяют точку, соответствующую светопоглощению при 310 *мμ*, с последующей точкой минимума; полученная прямая пересекает ординату точки общего максим. поглощения (B) в точке, соответствующей максим. светопоглощению I (A). Отрезок AB представляет собой поглощение I, отрезок от точки A до оси абсцисс — поглощение примесей. Метод дает достаточно точные для практич. целей результаты. Т. Леви

15958. О возможности количественного микроопределения различных местных анестезирующих веществ. Х ё й с л е р (Über eine Möglichkeit zur quantitativen Mikrobestimmung verschiedener Lokalanaesthetika. H ä u ß l e r A.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 8, 133—135 (нем.)

Усовершенствован и применен для группового микроопределения кокаина, корнекаина, фаликаина, новокаина, оксипрокаина, пантокаина, перкаина, псикаина, прусокаина, саликаина, стадакаина, тутокаина и ксилокаина метод, предложенный для определения гостакаина (РЖХим, 1956, 59505) и основанный на использовании тропеолина 00 в качестве реактива. 5 *мл* водн. р-ра, содержащего 10—200 γ местного анестезирующего в-ва, смешивают с 5 *мл* ацетатного буферного р-ра (pH 4,6), прибавляют 3 *мл* 1%-ного водн. р-ра тропеолина 00 и экстрагируют 4 раза по 5 *мл* очищенного $CHCl_3$. Образующийся желтый р-р переносят в мерную колбу емк. 25 *мл*, добавляют 2 *мл* кислого р-ра (1 *мл* конц. H_2SO_4 в 99 *мл* CH_3OH), разбавляют до метки $CHCl_3$ и измеряют светопоглощение р-ра с устойчивой фиолетовой окраской на любом колориметре (зеленый светофильтр) или спектрофотометре (545 *мμ*). Закон Бера соблюдается в интервале конц-ий 10—150 γ в 5 *мл* р-ра (найдены соответствующие значения экстинкции). Метод прост и требует небольших кол-в анализируемого в-ва. Результаты воспроизводимы. Для определения отдельных в-в метод не применим. Л. Горин

15959. Сравнительное изучение методов определения анестезина. Ф и ш б а х, Л о п е с - П е р е с, М а т а - В а с к е с (Estudios comparativos de metodos de valoracion de benzocaina. F i s c h b a c h C a r l o s E., L o p e z P e r e z C a r l o s, M a t a V a z q u e z J e s u s), Acta cient. venezolana, 1956, **7**, № 1, 14—16 (исп.; рез. англ.)

Сравнены известные методы определения анестезина (I) и предложен простой и быстрый броматометрич. метод. Навеску I∼40 *мг* помещают в колбу для определения йодных чисел, растворяют в 10 *мл* 60—80%-ной CH_3COOH, р-р разбавляют до 100 *мл*, добавляют 20 *мл* бромид-броматного р-ра (0,1 н.) и 5 *мл* конц. HCl; через 1 мин. вводят 1 *г* KJ, растворенного в 5 *мл* воды, перемешивают и выделившийся J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* бромид-броматного р-ра эквивалентен 0,00413 *г* I. Средняя относительная погрешность 0,7%. Т. Леви

15960. Потенциометрические исследования барбитуратов. Сообщение 2. Влияние pH на комплексообразование барбитуратов с ионом серебра. П е р е л ь м а н Я. М., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 466—469

Исследованы производные барбитуровой к-ты, не замещенные при азоте: $Barb(NH)_2CO$. Для выяснения их характера 0,0479 *М* р-ра 99,3%-ного мединала (натриевая соль веронала) титровали 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ (Сообщение 1, РЖХим, 1956, 78522). На кривой титрования получены два максимума: первый соответствует образованию растворимого комплекса веронала [Bep·Ag]Na, а второй образованию осадка $Bep{\cdot}Ag_2$. Аналитич. интерес представляет 2-й максимум, хотя и он, как и 1-й, появляется раньше и занижает результаты на 1,5—2%. Описаны условия титрования веронала в присутствии буры. 0,2—0,25 *г* веронала растворяли в 40 *мл* воды, дбавляли 1,0 *г* буры, 0,3 *г* $CaCO_3$, приливали по 1 *мл* (в конце титрования по 0,2 *мл*) 0,1 н. $AgNO_3$ и через 2 мин. измеряли потенциал. 1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ соответствовал 0,00921 *г* веронала или 0,01031 *г* мединала. Момент появления максимумов на кривой зависит от pH среды: при pH 11,2 максимум соответствует [Bep·Ag]Na, при pH 9,2—$[(Bep)_2Ag]Na$. Исследовано титрование малила 0,1 н. р-ром $AgNO_3$, аналогичное титрованию веронала. $K_{(неуст.)}$ [Мал·Ag]Na = = $1{,}1\cdot10^{-7}$ при 20°. $ПР_{Мал\cdot Ag_2} = 0{,}18\cdot10^{-13}$ при 15°. Р. Ларина

15961. Сравнение двух методов определения цитронеллола-родинола в эфирных маслах герани. Н е й р и н к с, С т р ю л е н с (Comparaison de deux méthodes de dosage du citronellol — rhodinol dans les huiles essentielles de géranium. N e i r i n c k x G., S t r u e l e n s H.), Bull. agric. Congo Belge, 1956, **5**, № 3, 553—570 (франц.; рез. флам.)

Разработано два метода определения цитронеллола-родинола в эфирных маслах герани (Jeancard P., Les parfums, J. Baillière, Paris, 1927, p. 77; Guenther E., Essential Oils, I. van Nostrand, N. Y., 1949, p. 273) и показана необходимость строгой стандартизации условий выполняемого анализа. Разработан следующий метод, предложенный в качестве стандартного. В колбу для ацетилирования емк. 100 *мл* вводят 10 *мл* анализируемого эфирного масла, 20 *мл* 99—100%-ной HCOOH, 1 *г* HCOONa и обрезки стеклянных трубочек (до уровня жидкости); колбу соединяют с воздушным холодильником (длиной 1,5 *м*, внутренний диам. 1 *см*), нагревают 0,5 часа на песчаной бане, охлаждают 15 мин.; переносят жидкость в колбу емк. 250 *мл*, смывают колбу, в которой вели формилирование водой (2 × × 10 *мл*), встряхивают и отделяют водн. слой. Масло промывают насыщ. р-ром NaCl (по 100 *мл*) до нейтр. р-ции, сушат над Na_2SO_4 и омыляют (не добавляя воды). При вычислении числа формилирования и кол-ва цитронеллола употребляют факторы 28,05 и 156,26. Т. Леви

15962. Аналитический метод определения туяплицинов. М а к - Л е й н, Г а р д н е р (Analytical method for thujaplicins. M a c L e a n H a r o l d, G a r d n e r J. A. F.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, 509—512 (англ.)

Описан быстрый метод определения туяплицинов (I) (замещ. трополоны), природных фунгицидов, присутствующих в древесинах (кедр и др.), основанный на извлечении I водой при кипячении, экстракции I из водн. вытяжки гексаном и $CHCl_3$ и взаимодействии I с водн. р-ром $(CH_3COO)_3Fe$ с образованием окрашенных внутрикомплексных соединений. Навеску древесины 2 *г* (40 меш.) трижды выщелачивают водой (100, 50 и 25 *мл*) на кипящей водяной бане с воздушным холодильником и объединенные вытяжки разбавляют до 200 *мл*. 5 *мл* полученного р-ра экстрагируют *н*-гексаном (2 × 5 *мл*), к объединенному экстракту добавляют 10 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* р-ра $(CH_3COO)_3Fe$ (растворяют эквимолярные кол-ва CH_3COONa и $FeCl_3$ в таком кол-ве воды, чтобы конечный р-р содержал 1% Fe; pH р-ра 4,3), встряхивают 5 мин., отделяют органич. слой, водн. слой промывают $CHCl_3$, объединенную органич. фазу употребляют для спектрофотометрирования (синий фильтр № 425; р-р сравнения — смесь гексан-$CHCl_3$, 2 : 3). Описанным способом исключают влияние фенола, также извлекаемого горячей водой из древесины. Т. Леви

15963. Определение бенактицина. Витали, Панкрацио (Dosaggio della benactizina. Vitali M., Pancrazio G.), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 7, 285—286 (итал.; рез. англ.)

Метод определения бенактицина (хлоргидрат бензилата диэтилэтаноламина) (I) основан на его превращении в рейнекат, спектр поглощения которого имеет максимум при 395 *мμ*. 10 *мл* анализируемого водн. р-ра, содержащего 35—45 *мг* **I**, подкисляют HCl по конго красному и прибавляют по каплям 5 *мл* 4%-ного р-ра рейнеката аммония. Через 30 мин. (при ~20°) фильтруют через пористый фильтр, промывают осадок рейнеката I 3 порциями воды (по 3 *мл*) и дают стечь воде. Затем осадок растворяют в ацетоне, р-р разбавляют до 25 *мл* и спектрофотометрируют, применяя в качестве р-ра сравнения ацетон. Коэфф. поглощения 2,190. Закон Бера соблюдается при содержании I 1,2—1,8 *мг/мл*; погрешность определения <2%. Т. Леви

15964. Микроэлементы. II. Введение в химический анализ этих элементов. Вьоке (Elementos trazas. II. Introducción a su análisis químico. Vioque A.), Grasas y Aceites, 1956, **7**, № 1, 27—37 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Обзор различных методов подготовки образцов для определения элементов, присутствующих в следовых кол-вах, мер, необходимых для предотвращения потерь и загрязнений, условий минерализации. Обсуждение методов, применяемых при анализе жиров и масел. Библ. 46 назв. Сообщение I см. РЖХимБх, 1956, 16052. Т. Леви

15965. Фотометрическое определение инсектицида «Гузатион» — «Байер 17147». Волленберг (Kolorimetrische Bestimmung des Insektizides «Gusathion» —«Bayer 17147». Wollenberg O.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 17-18, 581 (нем.)

Для получения более точных результатов при определении «Гузатиона» (I) рекомендуется следующий ход анализа: р-р 20 *г* **I** в 100 *мл* лед. CH_3COOH разбавляют метанолом до получения р-ров, содержащих от 2 до 10 *мг* **I**. К 5 *мл* полученных р-ров добавляют по 1 *мл* р-ра фенил-α-нафтиламина (250 *мг* растворяют в метаноле и доводят до 50 *мл*), по 3 *мл* воды, 0,5 *мл* 2 н. $HClO_4$ и 0,2 *мл* р-ра $(CH_3COO)_2Hg$ (100 *мг* в 5 *мл* метанола) и нагревают 30 мин. на водяной бане при 50°. После охлаждения до комнатной т-ры фотометрируют на фотометре при 570 *мμ*. На основании полученных результатов строят калибровочную кривую. Время от времени стандартные р-ры проверяют. М. Пасманик

15966. Радиальная хроматография на бумаге некоторых красителей, применяемых в пищевой промышленности. Вентурини, Цанони (Cromatografia circolare su carta di alcuni coloranti dell'industria alimentare. Venturini Agostino, Zanoni Luciano), Boll. Lab. chim. provinc., 1956, **7**, № 1, 16—19 (итал.)

С помощью радиальной хроматографии на бумаге (ватман № 1, диам. 24 *см*) исследованы красители, применяемые в пищевой промышленности: судан II (**I**), хризоидин (**II**), красный Виктория (**III**), родамин B (**IV**), тартрозин (**V**), желтый нафтоловый S (**VI**), йодэозин (**VII**), оранжевый G (**VIII**) и желтоватый эозин (**IX**). **IV**, **V**, **VI**, **VIII**, **IX** применялись в виде 0,5%-ных р-ров в 30%-ном C_2H_5OH, **II** и **VII** — в 95%-ном C_2H_5OH, **I** — в смеси C_2H_5OH и $CHCl_3$ (1 : 1), **III** — в виде 0,25%-ного р-ра в 50%-ном C_2H_5OH. Р-ры в кол-ве 0,25 *мл* наносились на бумагу и после высушивания при 100° производилось хроматографирование при 19 ± 1° в течение 1 · 1/2—2 час. При применении 30%-ного C_2H_5OH в качестве подвижного р-рителя получены R_f : **I** 0,00, **II** 0,13; при применении *n*-бутанола, насыщ. водой: **IV** 0,97, **V** 0,04—0,08, **VI** 0,32, **VII** 0,65, **VIII** 0,23, **IX** 0,41; при применении смеси изобутанола и 3 н. CH_3COOH: **I** 0,02, **II** 0,67, **III** 0,00, **IV** 0,90, **V** 0,00, **VI** 0,06, **VIII** 0,04; при применении смеси 80%-ного C_2H_5OH (70 *мл*), *н*-бутанола (20 *мл*) и 2 н. CH_3COOH (20 *мл*): **II** 0,82, **III** 0,06, **IV** 0,98, **V** 0,07, **VI** 0,33, **VII** 0,91. Н. Туркевич

15967. Применение ионных красителей в анализе ионных поверхностноактивных веществ и других ионных органических соединений. Мукерджи (Use of ionic dyes in the analysis of ionic surfactants and other ionic organic compounds. Makerjee Pasupati), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 870—873 (англ.)

Разработан метод открытия, определения и разделения небольших кол-в различных классов поверхностноактивных в-в (ПАВ) и родственных соединений. При использовании двухфазной системы соль, образующаяся при взаимодействии красителя (К) и ПАВ, распределяется преимущественно в органич. фазе и конц-ия К в органич. р-рителе может быть определена на основе измерений оптич. плотности. Конц-ию ПАВ в водн. фазе вычисляют на основе результатов определения равновесного распределения и вводят поправку на присутствующий К. Чувствительность метода повышается при увеличении соотношения между водн. и органич. фазами. Водн. р-р (80 *мл*), содержащий ПАВ, К, к-ту или щелочь, экстрагируют 10 *мл* несмешивающегося органич. р-рителя; конц-ия К в ~5 раз превышает максим. конц-ию ПАВ. Оптич. плотность органич. слоя измеряют в 1-*см* кювете спектрофотометра Бекмана DU, пользуясь в качестве р-ра сравнения органич. р-рителем. В отсутствие ПАВ показания оптич. плотности составляли <0,05 (за исключением пинацианола в щел. р-ре). Проведены опыты по определению сульфатов и сульфонатов с длинной алкильной цепью (в качестве катионного К употребляли метиленовый голубой, оптич. плотность измеряли при 655 *мμ*), жирных к-т и мыл жирных к-т, негидролизуемых анионных ПАВ и мыл жирных к-т в смеси, четвертичных аммониевых солей (в качестве анионного ПАВ) употребляли бромфеноловый синий, оптич. плотность измеряли при 606 *мμ*), аминов с длинными цепями и четвертичных аммониевых соединений и аминов с длинными цепями в смеси. Метод применим для исследования различных других органич. соединений с кислотными и основными свойствами. Специфичность метода относительно невелика, открываемый минимум 0,001—0,002 γ/*мл*, определяемый минимум 0,1—1 γ/*мл*. Т. Леви

15968. Технический анализ при помощи оптических методов. IV. Определение примесей в синтетическом метаноле методом комбинационного рассеяния света. Масико, Томита, Саэги. V. Определение низкокипящих сопродуктов в синтетическом метаноле методом инфракрасной спектроскопии. Масико, Саэги, Йосимото. VI. Определение высококипящих сопродуктов в синтетическом метаноле методом инфракрасной спектроскопии. Саэги, Масико, Томита (光學法による工業分析の研究. 第4報. 合成メタノール中の不純分のラマン効果による分析. 益子洋一郎, 富田弘, 佐伯愼之助. 第5報. 合成メタノール前留分の赤外線吸收による分析. 益子洋一郎, 佐伯愼之助, 吉本敏雄) 第6報. 合成メタノール後留分の赤外線吸收による分析. 佐伯愼之助, 益子洋一郎, 富田弘), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, №2, 239—243, 243—250, 250—258 (япон.)

Сообщение III см. РЖХим, 1956, 16458.

15969. Быстрый метод определения паров бензина при помощи индикаторных трубок. Кобаяси (檢知管によるガソリン蒸氣の迅速定量法. 小林義隆), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 7, 409—410 (япон.)

15970. Метод определения сероуглерода в четыреххлористом углероде. Куутти (Method of testing for carbon disulfide in carbon tetra chloride. Kuutti Arvid J.), Milling Prod., 1956, 21, № 5, 15 (англ.)

Метод, основанный на образовании устойчивого ксантогената при взаимодействии CS_2 с NaOH, применен при анализе инсектицидов. В колбу емк. 250 *мл*, снабженную стеклянной пробкой, помещают 10 *мл* смеси, состоящей из 1,5 *г* NaOH и 100 *г* CH_3OH, добавляют 5 *мл* р-ра инсектицида в CCl_4 (5 *мл* инсектицида помещают в мерную колбу емк. 100 *мл*, разбавляют до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают) и закрывают пробкой. Через 0,5 часа добавляют 4 капли р-ра фенолфталеина и избыток NaOH оттитровывают 1 н. р-ром H_2SO_4. Холостым титрованием 10 *мл* щелочно-спиртовой смеси 1 н. р-ром H_2SO_4 определяют ее титр по NaOH. Для введения поправки на содержание SO_2 5 *мл* р-ра инсектицида в CCl_4 разбавляют 25 *мл* H_2O и титруют 1 н. р-ром NaOH. Для проверки метода используют стандартный р-р, состоящий из 20 *мл* CS_2 и 80 *мл* CCl_4. Ю. Соболев

15971. Допустимые температурные отклонения при анализе каменного угля. Беркович (Temperature tolerances in the analysis of coal. Berkovitch I.), Chemistry and Industry, 1956, № 31, 814—816 (англ.)

Рассмотрено влияние т-ры на результаты определения летучих в-в и золы каменных углей в различных интервалах т-р. Установлены допустимые отклонения т-ры при анализе каменных углей, исходя из погрешностей, связанных с измерением т-ры. Р. Сыркина

15972. Анализ фунгицидов каменноугольной смолы. Колс (The analysis of coal tar fungicides. Coles G. V.), J. Rubber Res. Inst. Malaya, 1956, 14, № 299, 482—491 (англ.)

Предложен метод анализа, заключающийся в предварительном удалении из исследуемого образца воды и твердых частиц и последующей экстракции бензолом в специально сконструированной аппаратуре. Из различных фракций обработкой к-тами или щелочами выделены количественно нейтр. масла, фенолы, органич. к-ты и основания. Результаты анализов согласуются с данными, полученными по стандартному способу. На основании анализа можно сделать вывод об относительном участии отдельных групп выделенных в-в в биологич. активности исходного материала. Д. Васкевич

См. также: Хроматография 14963, 17040, 17045; 4553Бх, 4555—4557Бх, 4559Бх, 4561Бх, 4562Бх. Технич. анализ 16707, 16709, 17208, 17385, 17611; 4763Бх. Др. вопр. 14927, 16189, 16190, 16994—16996, 16998, 17043, 17044, 17131; 4539Бх, 4541—4543Бх, 4545Бх, 4549Бх, 4554Бх, 4559 Бх, 4563—4566Бх, 4569—4588Бх, 4590Бх, 4593—4692Бх, 4603—4606 Бх, 4609Бх, 5385Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

15973. Прибор для электронного резонанса с апериодическим передающим контуром. Приложение к измерению магнитных полей. Габийар (Un appareil de résonance électronique à circuits émetteurs apériodiques. Application à la mesure des champs magnétiques. Gabillard R.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 101—102 (франц.)

Кратко описан принцип прибора для работы в сильно неоднородных полях протонного синхротрона, в котором использован принцип перекрестных катушек Блоха. Передающий контур питается от двух независимых генераторов. Образцом служит 0,4 × 1 × 3 *см*³ сжатого порошка дифенилпикрилгидразила. У. Копвиллем

15974. Спектрометр для электронного парамагнитного резонанса в восьмимиллиметровом диапазоне. Иберсфельд (Spectromètre pour résonance paramagnétique électronique dans la bande des huit millimètres. Uebersfeld Jean), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 14—15; Arch. Sci., 1956, 9 fasc. special, 80—81 (франц.)

Аналог спектрометра, построенного для 3-*см* диапазона (Uebersfeld J., Colloque Ampère, 1954; Thèse, Paris, 1955). Отличается повышенной чувствительностью и может быть применен для изучения резонанса в очень сильных полях. Кривая резонанса получается изменением частоты. Осциллятором служит клистрон (KL2T1) с выходной мощностью 15 *мвт*. Тип резонансной полости TE_{011}, добротность незагруженной полости ~10 000. Напряженность магнитного поля в промежутке 18 *мм* составляет ~12 500 *гс*. У. Копвиллем

15975. Прибор для непрерывного изменения температуры (от —35 до +150°) при измерениях на сантиметровых волнах. Снидер (Appareil thermique pour régler la température d'une manière continue (—35° C—+150° C) pour les mesures en ondes centimétriques. Snieder J.), Colloq. A.M.P.E.R.E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 76—79; Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial, 76—79 (франц.)

Через камеру для УВЧ-измерений пропускается поток жидкого $C_{10}H_{18}$. Поток, создаваемый насосом, проходит через холодильник и электрич. нагреватель. Система труб и кранов позволяет изменять скорость течения $C_{10}H_{18}$, что вызывает изменение т-ры в камере и быстрое достижение заданной т-ры. У. Копвиллем

15976. Инфракрасная спектроскопия. Беллами (Infra-red spectroscopy. Bellamy L. J.), Research, 1956, 9, № 4, 147—152 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. С. Куприянов

15977. Установка для получения спектра комбинационного рассеяния. Дейвис, Лоренс, Ройер, Стамм (Raman spectrometer assembled from available components. Davis S. M., Lawrence H. C., Royer G. L., Stamm R. F.) Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1075—1079 (англ.)

В качестве источника возбуждения спектра используется Hg-лампа. Спектр разлагается универсальным монохроматором Перкин-Эльмер модель 83, в котором входная щель искривлена соответственно форме линий на выходе. Излучение на выходе модулируется с частотой 13 *гц* и подается на фотоумножитель. Усиление сигналов с фотоумножителя осуществляется стандартным усилителем. Описываемая установка имеет хорошее разрешение и при узких щелях (5 *см*) позволяет разрешить тонкую структуру линии 992 *см* бензола. Воспроизводимость записи спектра достигает ±1% и ограничивается нестабильностью источника света. В. Лыгин

15978. Обнаружение спектров поглощения свободных радикалов с помощью химической модуляции.

Бэр, Лунд, Кросс (Detection of free radical absorption spectra by chemical modulation. Bair Edward J., Lund John T., Cross Paul C.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 961—965 (англ.)

На примере NH_2 описан метод изучения свободных радикалов с помощью абсорбционной спектроскопии. В основе метода лежит поддержание периодически колеблющейся конц-ии изучаемых свободных радикалов. Спектр поглощения NH_2 получался при периодич. возбуждении электрич. разряда в потоке газа внутри многоходовой кюветы. Источником служила угольная дуга, свет которой, пройдя кювету, попадал через спец. вращающуюся заслонку на входную щель монохроматора с решеткой. При фотографировании спектров через узкую щель свет периодически пропускался после каждой вспышки в течение ~50 мсек. Вторая щель на заслонке использовалась для синхронизации импульсного генератора, питавшего разрядник. При фотоэлектрич. регистрации отпирание регистрирующей части в нужные моменты времени производится электрич. импульсами, связанными с запускающими сигналами импульсного генератора. Выходной сигнал подается на интегрирующее устройство, и тем самым усредняется за несколько циклов (вспышек разряда). Приведены спектрограммы и кривые изменения конц-ии свободных радикалов NH_2 от времени.

В. Дианов-Клоков

15979. **Микроволновый спектрометр для изучения спектров свободных радикалов. Лоу, Рамберг** (A microwave spectrometer for the study of spectra of free radicals. Low W., Ramberg Y.), Bull. Res. Council Israel, 1955, **A5**, № 1, 40—46 (англ.)

Приведена блок-схема спектрометра с модуляцией магнитного поля и фазовым детектором, а также конструкция и подробное описание поглощающей ячейки. Последняя представляет собой цилиндрич. трубу из тугоплавкого стекла с заостренными концами, вставленную в круглый волновод, который состоит из двух половинок, разрезанных вдоль направления электрич. вектора. Для получения в ячейке разряда в нее вмонтированы 2 Al-электрода, через которые пропускается ток 6—10 *ма*. Дальнейшее увеличение тока приводит к уменьшению отношения сигнал — шум. Шумы от кристалла соизмеримы с шумами кристалла на звуковых частотах. Диэлектрич. потери в стекле, определяющие чувствительность спектроскопа, малы.

Е. Проценко

15980. **Автоматическое задание программы записи спектра в инфракрасном спектрофотометре Перкина—Эльмера 21. Бейкер, Крейн, Оплер, Дителм** (Automatic programmer for the Perkin-Elmer 21 infrared spectrophotometer. Baker A. W., Crane R. A., Opler A., Diethelm C. A.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 2, 83—84 (англ.)

Для автоматизации колич. и качественного спектрального анализа стандартных проб к ИК-спектрофотометру Перкина—Эльмера 21 построено приспособление, позволяющее производить запись различных интервалов спектра в области 2—15μ с пятью скоростями. Приспособление представляет собой коммутатор, переключающий скорости по заранее задаваемой программе. Приводится электрич. схема монтажа коммутатора.

В. Лыгин

15981. **Приспособление инфракрасного спектрометра Перкина — Эльмера для использования длинных кювет с малым отверстием. Кулон** (Aménagement d'un spectromètre infrarouge Perkin—Elmer pour utilisation de cuves longues de faible ouverture. Coulon R.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 4, 343—344 (франц.)

Для исследования ИК-спектра поглощения газов в длинных и узких кюветах при давлении до 5000 атмосфер автор предлагает следующую оптич. схему: циркониевая дуга фокусируется сферич. зеркалом в центре длины кюветы. Второе сферич. зеркало после отражения от плоского зеркала фокусирует изображение дуги на входной щели монохроматора. Расстояние между сферич. зеркалами составляет 1,2 *м*. Эталонный спектр поглощения хлороформа, полученный при помощи описанной установки с кюветой длиной 50 *см*, с окошками толщиной 15 и диам. 8 *мм* и спектрометром модели 12С с призмой из LiF и приемником в виде фотосопротивления PbS, показывает высокое качество полученных кривых при хорошей стабильности источника возбуждения.

О. Юрьева

15982. **Видоизменение спектрофотометра Бекмана ДК-1 для использования его в качестве регистрирующего спектрофлюорометра. Геммилл** (Modification of Beckman DK-1 spectrophotometer for use as a recording spectrofluorometer. Gemmill Chalmers L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1061—1063 (англ.)

Кювета с изучаемым флюоресцирующим в-вом ставится вместо источника света спектрофотометра. Возбуждение спектра флюоресценции осуществляется через отверстие в стенке осветителя. Описаны два способа выделения возбуждающих линий: 1) возбуждающие линии выделяются из спектра 150-*вт* ксеноновой лампы фильтром, удаляющим все линии >410 μ; 2) возбуждающие линии выделяются с помощью монохроматора Бауша и Ломба. Высокая чувствительность перестроенного таким образом спектрофотометра Бекман DK-1 позволяет исследовать чрезвычайно разбавленные и слабо флюоресцирующие р-ры. Приведены спектры флюоресценции *п*-фенил, 2-нафтилфенилоксазол, полученные на описываемом приборе.

В. Лыгин

15983. **Интерферометрический метод измерения спектральной ширины щели спектрометров. Котс, Хаусдорф** (Interferometric method of measuring the spectral slit width of spectrometers. Coates Vincent J., Hausdorff Harry), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 6, 425—430 (англ.)

Спектральная ширина щели монохроматора измеряется шириной полосы, пропущенной выходной щелью на половине ее интенсивности, аналогично измерению полосы пропускания частот электрич. схемами. Интерферометр Фабри—Перо, примененный в качестве генератора синусоидальных сигналов, помещается на место образца в спектрометре и дает кольца интерференции с постоянными интервалами в волновых числах, входящие в монохроматор с известной амплитудой. Показано, что затухание колец меняется и является функцией распределения интенсивности выходной щели. Отсюда может быть измерена спектральная ширина щели в любой спектральной области и показана функция выходной щели. Чувствительность измерения лимитируется амплитудой колец, получаемой от интерферометра. Амплитуда колец является функцией отражательной способности пластин интерферометра и их установки.

Е. Москвитина

15984. **Простое приспособление для измерения количества образца в дисках из KBr, применяемых в инфракрасной спектроскопии. Мицнер** (A simple sample measuring device for use with the KBr technique as applied to infrared spectroscopy. Mitzner Bernard M.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 2, 75—76 (англ.)

Описываемое приспособление представляет собой пластинку люцита размером 5 × 10 × 2 *см* с рядом ячеек диам. 6 и 2,5 *мм* и глубиной от 3 до 12 *мм*, служащих мерками для приготовления дисков. Ячейки с малым объемом предназначены для измерения исследуемого в-ва, а ячейки с большим объемом — для изме-

рения KBr. Отмечается, что предлагаемый метод дозировки KBr и исследуемых в-в в дисках предназначен прежде всего, для качеств. анализов и пригоден для колич. анализов в случае, если размеры используемых ячеек для исследуемого в-ва не слишком малы, а изучаемое в-во имеет частицы однородного размера.
В. Лыгин

15985. **Исследование молекулярных спектров испускания в электрическом разряде в видоизмененной трубке Шюлера. I. Лануса** (Contribucion al estudio del espectro molecular en emision mediante la descarga electrica en un tubo tipo Schuler modificado. I. Lanuza Jose A.), Rev. mexicana fis., 1954, **3**, № 3, 123—136 (исп.; рез. франц.)

Пары исследуемого в-ва из вертикального стеклянного отростка через фарфоровую диафрагму попадают в среднюю горизонтальную часть разрядной трубки. Диаметр трубки 3, длина 66 *см*. Оба конца трубки снабжены окошками для фотографирования спектра стеклянным и кварцевым спектрографами. Через ловушки с жидким воздухом, предназначенные для вымораживания паров исследуемых в-в, средняя часть трубки соединена с двумя вертикальными отростками, содержащими электроды. Каждый из отростков через стеклянный змеевик соединяется с остальной частью вакуумной установки.
Н. Прилежаева

15986. **Микрофотометры для рентгенографического анализа кристаллов. Кавалька** (Microfotometro per l'analisi röntgenografica dei cristalli. Cavalca Luigi), Ricerca scient., 1953, **23**, № 9, 1586—1592 (итал.)

15987. **Стереоскопическая отражательная электронная микроскопия. Брэдли, Халлидн, Херст** (Stereoscopic reflection electron microscopy. Bradley D. E., Halliday J. S., Hirst W.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 4, 484-485 (англ.)

Стереоскопический эффект на снимках, получаемых в отражательном электронном микроскопе, наблюдается при вращении образца на угол ~1/15°. Для получения стереоскопич. эффекта с поверхности с небольшой глубиной рельефа возможны вращения образца на больший угол. Приведены стереопары, полученные на отражательном электронном микроскопе с поверхности полированной латуни и дуралюмина с малым и большим углом вращения образца. Указано, что для получения максим. стереоскопич. эффекта необходим спец. держатель, позволяющий производить небольшие строго фиксированные вращения образца.
В. Лыгин

15988. **О технике вакуумного испарения углерода, характеристиках напыленных углеродных пленок и их применениях. Фуками, Йоцумото** (カーボンの眞空蒸發法およびカーボン蒸着膜の特性と應用について. 深見章, 四本晴夫), 電子顯微鏡, Дэнси кэмбикё, Electron Microscopy, 1956, **4**, № 3, 46—53 (япон.; рез. англ.)

Указаны наиболее рациональные условия получения тонких углеродных пленок: форма, материал угольных электродов и давление в месте контакта между электродами. Опробована методика применения угольных пленок в качестве реплик в электронной микроскопии.
В. Лыгин

15989. **Способ получения реплик из смолы для электронного и светового микроскопа. Хесс, Шанц** (Gum replica technique for electron or light microscopy. Hess George E., Schantz Edward J.), Science, 1956, **123**, № 3205, 983—984 (англ.)

Порошок исследуемого препарата укрепляется в слое смолы, нанесенной на поверхность предметного стекла. После удаления с поверхности смолы частиц препарата негативная реплика исследуется в световом микроскопе. Затем с этой реплики получают позитивные коллодиевые реплики, которые после подтенения и после растворения негативного отпечатка в воде исследуются в электронном микроскопе. Описанный способ предназначен для получения реплик с поверхностей, структура которых разрушается при нагревании или действии органич. р-рителей. Разрешение реплик 200 A.
В. Лыгин

15990. **Расстояние между полосами в интерференционном микроскопе. Толмон, Вуд** (Fringe spacing in interference microscopes. Tolmon F. R., Wood Jill G.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 6, 236—238 (англ.)

Показано, что в случае интерференционных микроскопов, имеющих короткофокусные объективы, величина расстояния между полосами на 10% больше, чем половина длины волны используемого монохроматич. света. Учет этого эффекта имеет большое значение при точном измерении глубины мелкого рельефа поверхности с помощью интерференционного микроскопа.
В. Лыгин

15991. **Люминесцентная микроскопия. Дангль** (Bemerkungen zur Lumineszenzmikroskopie. Dangl F.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1105—1110 (нем.; рез. англ., франц.)

Показана возможность применения метода люминесценции, возбуждаемой коротковолновой и длинноволновой УФ-радиацией, для различных хим. анализов (анализ рудных ископаемых на содержание Mo, анализ загрязнений воздуха, воды и др.). А. Захарьевский

15992. **Техника микротопографических наблюдений. Толанский** (Some techniques for microtopographical observations. Tolansky S.), J. Quekett Microscop. Club, 1956, **4**, № 5b, 247—259 (англ.)

Популярно излагаются результаты работ автора за последние 12 лет по развитию микроскопич. методов исследования топографии поверхности. В. Лыгин

15993. **Применение интерференционного измерения малых деформаций мембраны к определению высоких давлений. Суден** (Mesure interférométrique des petites déformations d'une membrane appliquée à la mesure des hautes pressions. Soudain Georges), Rev. optique, 1955, **34**, № 10, 519—524 (франц.)

Метод Бака и Баркаса (Buck W. E., Barkas W. H., Rev. Scient. Instrum., 1948, **19**, 678) применен для определения давления, приложенного к мембране, по величине ее деформации. На внешнюю полированную поверхность мембраны накладывается плоско-вогнутая линза с внутренней полуотражающей поверхностью. Две диаметрально противоположные точки колец Ньютона, возникающие в зазоре между линзой и мембраной, проектируются на движущуюся кинопленку, давая развертку зависимости давления от времени. Возможно изучение процессов с продолжительностью ≥5мсек. с амплитудой давления до 1500 *кг/см²*.
И. Лебедев

15994. **Поправка к ртутным барометрам с миллиметровой шкалой. Амброз, Бигг** (Correction of millimetre mercury barometers. Ambrose D., Bigg P. H.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 3, 126 (англ.)

Ввиду того что поправки к ртутным барометрам согласно английскому стандарту предусматриваются для условных барометров, градуированных при 0°, предлагается 3 способа введения дополнительной поправки к показаниям барометров с миллиметровой шкалой, проградуированной при 20°. Гравитационная поправка вводится по обычным таблицам. Отмечается, что для юга Англии обе поправки почти полностью компенсируют одна другую.
М. Гольцман

15995. **Постоянная запись показаний ртутного манометра. Росс, Саклинг** (Permanent record

from a mercury manometer. Ross S. M., Suckling E. E.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 6, 409 (англ.)

Карандашный графитный стержень с сопротивлением в несколько сот *ом* частично погружается в ртуть через открытый конец манометра. Падение напряжения на открытой части стержня фиксируется регистрирующим прибором, причем изменение уровня ртути в манометре на 100 *мм* вызывает изменение в падении напряжения на ~2 *в*. Л. Абрамович

15996. Быстрозакрывающийся вакуумный вентиль. Кнудсен (Fast-closing vacuum valve. Knudsen Arthur W.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 148—150 (англ.)

Описан металлич. вакуумный вентиль, закрывающийся автоматически при попадании воздуха в вакуумную систему. Чувствительным элементом вентиля является расположенный внутри вакуумной системы разрядный промежуток, к которому приложено высокое напряжение вторичной обмотки трансформатора. В первичную обмотку трансформатора включен соленоид. При попадании в вакуумную систему воздуха разрядный промежуток пробивается, и соленоид с помощью системы рычагов освобождает защелку, удерживающую во взведенном состоянии заслонку вентиля. При этом заслонка под действием сильной пружины закрывается, отсекая остальную часть вакуумной системы от места аварии. Время срабатывания вентиля $<$0,01 сек., благодаря чему удается предохранить от порчи ионизационные манометры, диффузионные насосы и т. п. Для возврата заслонки в первоначальное положение служит спец. рычаг. Л. Абрамович

15997. Высоковакуумный ртутный затвор с магнитным управлением. Хол, Суорт (A high vacuum magnetic mercury cut-off. Haul R. A. W., Swart E. R.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 6, 243—244 (англ.)

Описан ртутный затвор, который может быть использован для разобщения двух частей вакуумной системы, имеющих разность давлений до 1 *атм*. Затвор имеет небольшой объем, не вызывает заметного изменения объема системы во время работы, обеспечивает вакуум порядка 10^{-6} *мм* рт. ст. и не вносит опасность случайного заброса ртути в вакуумную систему. Затвор состоит из стеклянного цилиндра, имеющего боковые отводы. В верхнюю часть цилиндра впаяна внутренняя трубка, несколько не доходящая до уровня ртути, налитой на дно цилиндра. На трубку одето кольцо из нержавеющей стали, которое свободно скользит вдоль цилиндра. Для закрытия затвора спускают расположенный снаружи постоянный магнит. При этом кольцо погружается в ртуть, которая вытесняется и перекрывает отверстие внутренней трубки. Затем ртуть замораживается с помощью небольшого сосуда Дьюара, содержащего смесь сухого льда и спирта. Для открытия затвора удаляют сосуд Дьюара и поднимают постоянный магнит. Л. Абрамович

15998. Электрический контакт для высоковакуумных систем. Гомер (Electrical contact for high vacuum systems. Gomer Robert), Rev. Scient. Instrum. 1956, **27**, № 7, 544 (англ.)

Описан способ ввода W-проводника в части вакуумных систем из стекла пирекс, имеющие электропроводящие Pt-покрытия. К отростку стекла пирекс припаивают переход из стекла нонекс и покрывают Pt-слоем. В этот переход впаивают W-проволоку, обернутую слоем Pt-фольги. В. Лыгин

15999. Вакуумное уплотнение для тонких металлических окон. Мюллер (Vacuum seal for thin metal windows. Mueller Melvin H.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 6, 411 (англ.)

Описано разборное вакуумное кольцевое уплотнение тонкого металлич. окна рентгеновской камеры. Л. Абрамович

16000. Свойства испарительных ионных насосов при работе с инертными газами. Алексев, Питерсон (Das Verhalten von Evapor-Ionenpumpen bei Edelgasen. Alexeff Igor, Peterson Edward C.), Vakuum-Technik, 1956, 5, № 4, 61—64 (нем.)

Описаны опыты по увеличению скорости откачки инертных газов. Применение спец. камеры, помещаемой в аксиальное переменное магнитное поле (частота 35 *Мгц*), позволило увеличить длину пробега электронов и повысить скорость откачки Ar от 10 до 250 *л/сек* при ионизационном токе 1*а*. В аналогичных условиях скорость откачки He составляет 90 *л/сек*. Разброс скоростей откачки для различных газов позволяет использовать насос в качестве течеискателя. Д. Фечисов

16001. Совпадение результатов измерения гиромагнитного отношения после учета систематической ошибки некоторых экспериментов. Браун, Мейер, Скотт (Concordance des mesures de rapports gyromagnétiques après correction d'une erreur systématique portant sur certaines expériences. Brown Sheldon, Meyer André J.-P., Scott G.-G.), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 26, 2502—2504 (франц.)

Описан учет систематич. ошибок при измерении амплитуд колебаний при прямых измерениях гиромагнитного отношения (эффект Барнетта или эффект Эйнштейна — де-Хааза). Результаты хорошо совпадают, кроме Ni и сплава FeCo. Введенная поправка, которая сближает результаты, полученные разными авторами, не может объяснить расхождение в величине гиромагнитного отношения супермалоя, измеренного непосредственно и найденного из наблюдений гиромагнитного резонанса на сантиметровых волнах. Указывается, что в некоторых случаях указанная поправка не приводит к цели: некоторые значения группируются около $\rho = 1{,}00$ m/e. Я. Колли

16002. Выбор метода для измерения проницаемости на частотах от 10 *гц* до 50 *Мгц*. Лебрён (Considérations sur le choix de la méthode à utiliser pour des mesures de permittivite aux fréquences de 10 Hz à 50 MHz. Lebrun André), Colloq. A. M. P. E.R.E., mars 1956. Inst. Phys. Univ., Genève, 1956, 133—138 (франц.)

Рассмотрены различные методы и приборы и оценены границы их применения для получения кривой зависимости диэлектрич. проницаемости ($\varepsilon^x = \varepsilon' - j\varepsilon''$) от частоты ν и т-ры. У. Копвиллем

16003. Генератор мощности для изучения диэлектриков в диапазоне 100—150 *Мгц*. Бушар, Ги (Un générateur de puissance pour l'étude des diélectriques dans la bande 100—150 megahertz. Bouchard J., Guy R.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956, Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 115—121 (франц.)

Описан УВЧ-генератор мощностью 20—25 *вт* для испытания пластич. диэлектриков, состоящий из кварцевого генератора с основной частотой 8 *Мгц* и резонансного усилителя мощности, выделяющего и усиливающего нужную гармонику. Генератор работает только на фиксированных частотах. У. Копвиллем

16004. О дилатометрии твердого тела и некоторых ее применениях. Стрелков П. Г., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 6, 1350—1357

Обзор. Библ. 18 назв. А. Сарахов

16005. Дилатометрические исследования при высоких температурах. Шальмен (Étude dilatométrique à haute température. Chalmin R.), Colloq. nat.

Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 175—182, discuss. 182 (франц.)

Описаны опыты с дилатометром, основанным на принципе оптич. компаратора и приспособленным к печи, в которой нагрев производится солнечной энергией. Приведены данные дилатометрич. исследования магнезии и циркониевого песка. В. Мунтерс

16006. Новый метод измерения скорости ультразвука в твердых телах. Срикандатх (New method for measuring ultrasonic velocity in solids. Sreekandath Gopala Menon), J. Acoust. Soc. America, 1956, **28**, № 2, 312—313 (англ.)

Описан метод измерения скорости ультразвука в небольших гомогенных твердых прозрачных и непрозрачных телах. С помощью пьезокварца в кювете, наполненной жидкостью, с известной скоростью звука C_1 возбуждают плоскую акустич. волну. Часть волны заставляют пересекать параллелепипед из исследуемого твердого в-ва, сложенный из двух призм. Перемещая одну призму относительно другой, изменяют путь, проходимый волной в твердом теле, и тем самым смещение одной из двух движущихся параллельно акустич. волн в жидкости. При этом осуществляется периодич. изменение интенсивности диффракционных спектров, наблюдаемых при пересечении световым лучом кюветы с жидкостью. Минимумы интенсивности наблюдаются при толщинах параллелепипеда d, удовлетворяющих условию $d = C_2(2n+1)\lambda/2\ (C_2 - C_1)$, в котором C_2 — скорость звука в исследуемом твердом теле, λ — длина волны звука в жидкости, n — натуральный ряд чисел. Определяя толщины, соответствующие минимумам интенсивности диффракционной картины, определяют C_2. Приведены результаты измерения скорости звука в эбоните. Б. Кудрявцев

16007. Новый интерферометр для исследования фотоупругости, пригодный для статических и динамических измерений. Пост (A new photoelastic interferometer suitable for static and dynamic measurements. Post D.), Proc. Soc. Exptl Stress Analysis, 1954, **12**, № 1, 191—202 (англ.)

Описана конструкция нового интерферометра для анализа напряжений в сплошных моделях. Прибор компактен, не требует защиты от вибраций и изменения т-ры и высоко чувствительного регистрирующего приспособления. Интерферометр позволяет быстро и легко производить анализ кривых равного напряжения в условиях статич. и динамич. нагрузок. В. Лыгин

16008. Определение критического объема и критического давления (Номограмма № 33). Орличек (Graphische Umrechnungsbilder (Nomogramm Nr. 33). Die Bestimmung des kritischen Volumens und des kritischen Druckes. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1956, **10**, № 2, 40—41 (нем.)

Предложена номограмма для определения $p_{(\text{кр})}$ и $V_{(\text{кр})}$ углеводородов при данной крит. т-ре $T_{(\text{кр})}$. $V_{(\text{кр})}$ может быть определен из парахора $\mathfrak{P}: V_{(\text{кр})} = (0{,}377\,\mathfrak{P} - 11{,}0)^{1{,}25}$. Приведена сравнительная таблица эксперим. и расчетных значений $T_{(\text{кр})}$, $V_{(\text{кр})}$ и $p_{(\text{кр})}$ для некоторых углеводородов. А. Лошманов

16009. Применение счетчика Гейгера — Мюллера для изучения диффракции рентгеновских лучей на жидкостях и растворах. Дебо (Installation à compteur de Geiger- Müller pour l'étude de la diffraction des rayons X par les liquides et les solutions. Debot F.), Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 1953, **22**, № 3-4, 163—187 (франц.)

Детально изучено влияние различных факторов на время разрешения Г.— М.-счетчика $\tau = 1/l\ N_{\text{макс}}$, где $N_{\text{макс}}$ — максим. число импульсов в 1 мин. Практически использовалась область 0—4000 имп/мин. Описана конструкция установки с приспособлением для поворота Г.— М.-счетчика (макс. угол поворота 120°). Работа установки иллюстрируется кривой рассеяния (Cu-K_α-излучение) дистилл. воды. Показан способ внесения поправок на поляризацию, геометрию установки и поглощение образцом. Результаты исследования р-ров будут опубликованы особо. А. Бабад-Захряпин

16010. Вискозиметр непрерывного действия с непосредственным отсчетом и регистрацией результатов. Лейб (Das Permanent-Viskosimeter, ein direkt anzeigendes, registrierendes und auch regelndes Kapillarviskosimeter. Leib O.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 126—131 (нем.)

Описан прибор, измеряющий кинематич. (ν) или динамич. (η) вязкость жидкости при непрерывном ее поступлении. Т-ра и вязкость жидкости могут изменяться в процессе измерения. Прибор основан на измерении вязкости как функции давления при постоянном расходе. Основную часть вискозиметра составляют два сосуда с капиллярами, укрепленные один над другим. Измеряемая жидкость поступает в верхний сосуд и вытекает из него через весьма короткий капилляр в его дне. Отсюда она попадает в нижний сосуд, имеющий у дна капилляр сравнительно большой длины, через который жидкость вытекает. При стационарном состоянии потока в приборе величина ν непосредственно отсчитывается на шкале смотрового окна по высоте жидкостного столба над капилляром нижнего сосуда. Измерения могут производиться как при атмосферном, так и отличном от него давлении. Для измерения η в столб жидкости в нижнем сосуде нагнетается воздух или другой газ, и величина η отсчитывается по шкале манометра, измеряющего противодавление жидкостного столба, или же регистрируется самописцем, как и т-ра. По величинам η и ν можно следить за изменениями плотности жидкости. Погрешности измерения не превышают 1% от показаний вискозиметра. При резких изменениях вязкости прибор обнаруживает некоторую инерцию. Термостатирование осуществляется самой исследуемой жидкостью. А. Кислинский

16011. Вискозиметр непрерывного действия по Лейбу. Лейб (Das Permanent-Viscosimeter nach Leib. Leib Otto), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 12, 899—900; Fette, Seifen Anstrichmittel, 1955, **57**, № 12, 1037—1039 (нем.)

См. пред. реф.

16012. Одновременные измерения плотности, вязкости и электропроводности расплавов. Маккензи (Simultaneous measurements of density, viscocity, and electric conductivity of melts. Mackenzie J. D.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 5, 296—299 (англ.)

Описан прибор, для исследования ионных жидкостей при высоких т-рах. Плотность образца определяется гидростатич. взвешиванием посредством Pt-отвеса, груз которого опускается в Pt-тигель с расплавом, в трубчатой печи. Верхний конец нити отвеса прикреплен к плечу аналитич. весов. Влияние поверхностного натяжения исключается последовательным применением двух отвесов с грузами разного объема. При вязкости образца >50 *пуаз* определение плотности для большей точности ведут динамич. способом, создавая перемещения груза отвеса в обе стороны путем изменения нагрузки весов и наблюдая скорости этих перемещений. Для нахождения нагрузки, соответствующей условию равновесия, график «вес — скорость» экстраполируется к нулевому значению скорости. Вязкость также определяется по скорости перемещения груза отвеса. Прибор калиброван по ряду жидкостей в пределах 20—10 000 *пуаз*. Для измерения

электропроводности расплав присоединяется через нить отвеса и тигель к мостику Уитстона. Источником тока служит генератор звуковой частоты. Для избежания проникновения в расплав газов и водяных паров предусмотрена возможность плавки в вакууме.

А. Кислинский

16013. Прибор для одновременного исследования вязкости и двойного лучепреломления в потоке. Джеррард (Apparatus for the simultaneous study of streaming double refraction and viscosity. Jerrard H. G.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 11, 1007—1017 (англ.)

Описан прибор типа вискозиметра Куэтта, допускающий одновременный оптич. контроль жидкости, подвергнутой напряжению на сдвиг. Зазор между цилиндрами может изменяться от 0,3 до 0,8 *мм*. Скорость вращения наружного цилиндра контролируется электротахометром. Градиент скорости достигает ~4000 π сек$^{-1}$. с погрешностью определения <3%. Внутренний цилиндр может либо жестко крепиться, либо вращаться на медно-бериллиевом проволочном подвесе. Термостатирование осуществляется проточной водой. Т-ра образца измеряется термопарой, вставленной во внутреннем цилиндре. Перепад т-ры в зазоре между цилиндрами при 25° не превышает 0,5° для водн. р-ров. Ошибка измерения вязкостей, меньших 0,01 *пуаз* составляет ~3%; для более вязких жидкостей она соответственно ниже. Поляризующее устройство состоит из двух призм Глана — Томпсона, компенсатора с пластинкой «в четверть волны» и полутеневого приспособления. Оптич. эффект оценивается посредством разности показателей преломления $\Delta n = n_x - n_y$ и «угла экстинкции» χ. Под последним автор подразумевает меньший из двух углов между плоскостями колебаний скрещенных призм и так называемым χ «крестом изоклин», т. е. двумя взаимно перпендикулярными направлениями, вдоль которых поле зрения остается темным. Погрешность определения χ составляет 1—3%; Δn при ширине зазора между цилиндрами 0,6 *мм* может быть получено с ошибкой порядка 10^{-8}.

А. Кислинский

16014. Вискозиметр с висячим уровнем и паровым термостатом для измерений при высоких температурах. Харнесс (A suspended level dilution viscometer employing a vapor bath thermostat for use at high temperatures. Harness A. A.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 591—592 (англ.)

Описан способ термостатирования вискозиметра Уббелоде с висячим уровнем, обеспечивающий достаточную гибкость изменения т-ры для пределов измерений 60—180°. Вискозиметр вставлен на шлифе в стеклянную паровую рубашку, в которую через большую буферную склянку подается воздух под постоянным давл. ~780 *мм* рт. ст. Давление контролируется ртутным манометром с автоматич. регулятором. Воздух нагревается спиралью, намотанной на низ паровой рубашки, и охлаждается водой, циркулирующей вокруг подающей трубки. Т-ру можно регулировать с точностью ±0,05°.

А. Кислинский

16015. О вискозиметрическом способе получения произведения двух измеряемых величин при их непрерывном суммировании во времени. Весп (Über ein viskosimetrisches Verfahren zur Bildung des Produktes zweier Meßgrößen mit fortlaufender zeitlicher Summation. Wesp Adam), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 4, 158—164 (нем.)

Рассматривается случай с тремя коаксиальными цилиндрами, между которыми залита вязкая жидкость; уровень ее h_0 в исходном положении доходит до нижнего основания внутреннего цилиндра, который вращается с постоянной скоростью ω; средний цилиндр (СЦ) имеет возможность свободно вращаться; наружный цилиндр неподвижен. Если уровень жидкости повысится на величину h, то СЦ приходит во вращение с некоторой скоростью ω_x. Показано расчетом, что при этих условиях величина ω_x не зависит от вязкости жидкости, заполняющей систему, и является функцией лишь ω, h_0, h и радиусов цилиндров. Число оборотов СЦ может отмечаться обычным счетчиком. Отсюда легко получается произведение из числа оборотов и той величины (разности т-р, давлений и др.), которая создает высоту уровня h. Описываются основанные на этом принципе технич. измерители кол-ва теплоты, переносимого в потоке жидкости; кол-ва протекающей жидкости или газа, определяемого по разности давлений и кол-ва протекающего газа, находящегося под статич. давлением.

А. Кислинский

16016. Электрический секундомер. Гутла (Elektrické stopky. Hutla V.), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 989—990 (чеш.)

Описан электрич. секундомер для измерения вязкости газов.

Otto Knessl

16017. Пропорциональный счетчик двуокиси углерода для определения возраста радиоуглеродным методом. Браннон, Таггарт, Вильямс (Proportional counting of carbon dioxide for radiocarbon dating. Brannon H. R., Taggart M. S., Jr, Williams M.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 3, 269—273 (англ.)

Описаны аппаратура и техника измерения природного радиоуглерода пропорциональным счетчиком, наполненным очищенным CO_2 при давл. 10 *атм* с эффективностью измерения C^{14}~100%. Предложенный метод при фоне 13,5 отсчетов в 1 мин. и непрерывном измерении в течение 2 дней позволяет определять возраст образцов до 42 000 лет.

Р. Хмельницкий

16018. Ионизационные камеры для регистрации α-спектров. Факкини, Мальвичини (Alpha-spectra ion chambers. Facchini U., Malvicini A.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 96 (англ.)

Приведено краткое описание двух ионизационных камер с сеткой, наполненных смесью Ar и N_2. Камеры с таким наполнением практически нечувствительны к небольшим примесям O_2 (РЖФиз, 1956, 9644). Первая камера наполнена Ar (98%) и N_2 (2%) до 1 *атм*. Время нарастания импульса в ней 6—8 μ сек. Энергетич. разрешение для α-частиц Po^{210} (5,3 *Мэв*)~3%. Вторая камера наполнена до давл. 3—4 *атм*. Время нарастания импульса 1 μсек. и энергетич. разрешение ~2%.

Б. Левин

16019. Меламин как детектор рентгеновского излучения. Бернбаум, Шулман, Серен (Use of melamine as an X-radiation detector. Birnbaum Milton, Schulman James, Seren Leo), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 457—459 (англ.)

Проведен ряд экспериментов, устанавливающих колич. зависимость между суммарной дозой облучения и изменением оптич. плотности меламина. Максим. доза, полученная меламиновым образцом, составляла 80 000 *рентген*. Замечено, что коэфф. поглощения облученного меламина сильнее всего увеличивается в УФ-части спектра (330—480 *мμ*). Предварительные эксперименты с тормозным γ-излучением (с эффективной энергией 11 *Мэв*) с источником Co^{60} (энергия 1,25 *Мэв*) показали, что дозиметрич. свойства меламина почти не зависят от энергии γ-излучения.

В. Карпова

16020. Измерение больших доз по изменению прозрачности стекла. Шулман, Клик, Рейбин (Measuring high doses by absorption changes in glass. Schulman James H., Klick Clifford C., Rabin Herbert), Nucleonics, 1955, **13**, № 2, 30—33 (англ.)

Описывается дозиметр, пригодный для измерения доз до $2 \cdot 10^6$ ф. э. р., основанный на измерении изменения оптич. плотности стекол при облучении. Использовалось стекло следующего состава (в вес. %): $Al(PO_3)_3$ 50, $Ba(PO_3)_2$ 25 и KPO_3 25, к этому составу добавлялось 8% активатора $AgPO_3$. Дозиметр имеет хорошую чувствительность и линейную шкалу до $\sim 2 \cdot 10^6$ *рентген*. Показания дозиметра не зависят от мощности дозы в интервале 10^4— $7{,}8 \cdot 10^5$ ф. э. р./час при дозах до 10^5 *рентген*. Я. Ф.

16021. **К-9 — большой счетчик типа 4π для гамма-лучей.** **Ван-Дилла, Шук, Андерсон** (K — 9: A large 4π Gamma-Ray Detector. Van Dilla M. A., Schuch R. L., Anderson E. C.), Nucleonics, 1954, **12**, № 9, 22—27 (англ.)

Описан сцинтилляционный счетчик для регистрации γ-излучения радиоактивных препаратов, вводимых в тело небольших животных. Счетчик состоит из двух коаксиальных цилиндров (Ц) длиной 70, диаметр внутреннего и наружного соответственно 23 и 43 *см*. Пространство между Ц, покрытое белой эмалью, заполнено жидким сцинтиллятором — р-ром дифенилоксазола (конц-ия 4 *г/л*) и 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазола (конц-ия 0,01 *г/л*) в триэтилбензоле, тщательно очищенном с помощью активированного глинозема. Счетчик снабжен 8 фотоумножителями, которые смонтированы в трубках, закрытых 3 *мм* стеклянными линзами. В качестве источников излучения применялись Ra^{226} и Th^{228}. Счетчик обнаруживает до 0,002 *мг* Ra, при этом его показания почти не зависят от распределения радиоактивного в-ва в теле подопытного животного. Б. Сумм

16022. **О больших сцинтилляционных счетчиках.** **Брини, Пели, Римонди, Веронези** (On large scintillation counters. Brini D., Peli L., Rimondi O., Veronesi P.), Nuovo cimento, 1955, **2**, Suppl. № 4, 1048—1074 (англ.)

16023. **Сцинтилляционный счетчик для гамма-лучей.** **Морс, Нейблер** (A scintillation count-rate meter for gamma radiation. Morse Jerome G., Kneibler Arthur W., Jr.), Nondestruct. Testing, 1956, **14**, № 3, 30—32 (англ.)

Подробно описаны принцип работы, конструкция, электронная схема и обслуживание обычного сцинтилляционного счетчика. Б. Сумм

16024. **Жидкие сцинтилляторы, их свойства и применение.** **Хейс** (Liquid scintillators: attributes and applications. Hayes F. Newton), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1956, **1**, № 1/2, 46—56 (англ.; рез. франц., русс., нем.)

Кратко изложен принцип действия жидкостных сцинтилляционных счетчиков. В качестве лучших сцинтилляторов рекомендуются р-ры полиарилов в алкилбензоле. Описаны характерные особенности двух основных типов счетчиков — большого и малого объема. Б. Сумм

16025. **Три способа увеличения эффективности жидких сцинтилляторов.** **Зиглер, Селигер, Джафф** (Three ways to increase efficiency of liquid scintillators. Ziegler C. A., Seliger H. H., Jaffe I.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 84, 86 (англ.)

Исследовалось несколько способов увеличения светового выхода р-ров *п*-терфенила и 2,5-дифенилоксазола в ксилоле: удаление кислорода и других газов, добавление α-нафтилфенилоксазола в ксилоле, понижение т-ры р-ра (от 28 до 0°). Последний способ применялся только для 2,5-дифенилоксазола ввиду его большой растворимости при низкой т-ре. Результаты экспериментов представлены графически. Б. Лёвин

16026. **Двухцветный пирометр с фотоэлементами.** **Монно** (Pyromètre à deux couleurs et à cellules photo-électriques. Monnot M.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 257—261, discuss. 262 (франц.)

Конструкция пирометра, предназначенного для измерения цветовой т-ры пламени, возникающего в камере сгорания дизельного двигателя, основана на измерении энергии, испускаемой пламенем, для двух длин волн с помощью двух электронных умножителей. Даны краткое описание, схема и математич. обоснование конструкции прибора. В. Мунтерс

16027. **Измерение высоких температур при помощи цветных фильтров.** **Бохничек** (Měření vysokých teplot optickými filtry. Bochníček Záviš), Mat.-fyz. časop., 1956, **6**, № 1, 30—55 (чеш.; рез. нем.)

Описан визуальный метод измерения т-р путем фотометрич. сравнения излучения исследуемого и стандартного источника. Измерения проводятся в ограниченной спектральной области, выделяемой цветными фильтрами КЗ и К5 фирмы Цейс. Стандартным источником служит электрич. лампа накаливания с W-нитью. В качестве примеров применения разработанной методики приведены результаты измерения цветовой т-ры свечи Гефнера и солнца. В. Лыгин

16028. **Висмут, осажденный из паров, для высокочувствительных теплоизмерительных приборов.** **Рейндерс** (Aufgedampftes Wismut für hochempfindliche Wärmemeßgeräte. Reinders H.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1956, **B22**, № 3, 102—104 (нем.)

Кристаллиты Bi в тонких осажденных пленках располагаются беспорядочно, что снижает величину термо-э. д. с. при контакте пленки с другим металлом. Исходя из наблюдений П. Л. Капицы (Proc. Roy. Soc. London, 1928, **A119**, 358—443), автор применил для повышения термо-э. д. с. рекристаллизацию пленок в сильном магнитном поле (12 000 э). Б. Пилипчук

16029. **Применение термисторов для автоматического регистрирования дифференциальных кривых азеотропной перегонки.** **Мелихар, Покорный** (Použití thermistorů k automatické registraci diferenčních křivek azeotropní destilace. Melichar B., Pokorný J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 5, 844—847 (чеш.)

Описаны прибор и метод определения кривых дистилляции аналитич. азеотропной перегонки. Влияние изменений барометрич. давления исключено путем дифференциального измерения т-ры дистилляции исследуемой смеси по сравнению с т-рой дистилляции чистой воды. Для измерения т-ры применены термисторы с мостиковым включением; таким образом удалось увеличить чувствительность измерения и автоматизировать регистрацию кривых дистилляции. Miloš Ryba

16030. **Регулирование температуры при помощи термистора.** **Малмберг, Матленд** (Thermistor temperature control. Malmberg Paul R., Matland Carl G.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 136—139 (англ.)

Описан регулятор т-ры, в котором в качестве чувствительного элемента используется термистор, включенный в мостовую схему переменного тока. Для обеспечения теплового контакта термистор крепится внутри цилиндрич. гильзы диам. 2 *мм*, которая помещается в углубление в нагреваемом теле. Генератор пилообразного напряжения вызывает периодич. замыкание контактов реле, управляющего подогревателем, причем соотношение между временем нахождения реле в замкнутом и разомкнутом состояниях, а, следовательно, и мощность, выделяемая на подогревателе, зависят

от величины пилообразного напряжения и предварительно усиленного и выпрямленного напряжения разбаланса моста. В зависимости от типа применяемого термистора рабочий диапазон регулятора лежит в пределах 20—300° или от —60 до +190°, причем т-ра поддерживается постоянной с точностью до ±0,03° в течение 4 час. или ±0,1° в течение 8 час. Л. Абрамович

16031. **Границы измерения малых разностей температур и количеств теплоты — приложение к теории термоиглы.** Дальберг (Über die Grenzen der Meßbarkeit kleiner Temperaturdifferenzen und Wärmemengen, dargestellt an einer Theorie der Thermonadel. Dahlberg R.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 12, 953—970 (нем.)

Описан термоэлемент в форме иглы, сочетающий с малой теплоемкостью и малой тепловой инерцией сравнительно высокую механич. прочность. На кончик стеклянной или кварцевой иглы с двух противоположных сторон наносят (конденсацией пара в вакууме) слои металлов, сохраняя изоляцию между металлами вдоль боковой поверхности иглы; контакт сохраняется только на плоском острие иглы, диаметр которого может быть доведен до 0,1 μ. Испытаны пары Bi — Sb, Bi — Cu, Bi — Te, Bi — Ge, Sb — Ni, Sb — Al, Fe — Ni, Fe — константан, Cr — Ni, Cr—Pb, Au — Pd. Во всех случаях термо-э. д. с. меньше, чем у массивных термоэлементов, причем для полупроводников и близких к ним Bi и Sb величина э. д. с. сильно зависит от толщины (при толщине слоя 0,5—0,05 μ). Автор измерил т-ру газовых пузырьков диам. 10 μ в жидкости. В случае точечного источника теплоты термоигла может быть использована в качестве микрокалориметра. Развита теория термоиглы. Составлена таблица минимальных поддающихся измерению разностей т-р при использовании термоэлементов из различных пар металлов. Указаны возможные применения термоиглы при изучении поглощения излучений, хим. р-ций, фазовых равновесий и пр. В. Урбах

16032. **Окна для инфракрасного излучения в гелиевом криостате.** Уоршауэр, Пол (Infrared windows for helium cryostats. Warschauer D. M., Paul William), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 6, 419 (англ.)

Для изготовления прозрачных для ИК-излучения окон применена пленка из полиэтилена (ПП) толщ. 0,1 *мм*. ПП является влагостойкой и пропускает 80% излучения с длиной волны до 20 μ. Заметное поглощение наблюдается при длинах волн 3,5; 7 и 14 μ.

А. Бабад-Захряпин

16033. **Небольшой водородный сжижитель.** Эдер, Берндт, Кёппе (Ein kleiner Wasserstoffverflüssiger. Eder F. X., Berndt H., Koeppe W.), Exptl. Techn. Phys., 1956, **4**, № 3, 138—141 (нем.)

Газообразный водород под давлением из баллона или от компрессора очищается силикагелем, затем активированным углем, охлаждаемом жидким воздухом, после чего в спирали охлаждается жидким воздухом под откачкой до 61—62° К и дросселируется через вентиль. Жидкий водород собирается на дне дьюаровского сосуда, откуда может быть вылит с помощью вакуумной переливалки. Для уменьшения расхода жидкого воздуха имеются трубчатые противоточные холодильники. Даны размеры всех холодильников, дюаровских сосудов и т. д. Расход жидкого воздуха 1,2 *л* на 1 *л* жидкого H_2. Производительность 2,5 *л/час* при начальном давлении 110 *кг/см²*. А. Лихтер

16034. **Исследование нестационарного состояния фотополимеризации с помощью термистора.** Фудзи, Танака (A thermistor method of following the non-stationary state of photopolymerizations. Fujii Saburo, Tanaka Satohiro), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 95, 409—412 (англ.)

В аппаратуре для исследования фотополимеризации используется термистор диам. 0,3 *мм*, покрытый тонкой стеклянной пленкой и присоединенный к двум Pt-проводникам диам. 0,03 *мм*. Термистор располагается в центре реакционного сосуда объемом 10 *см* с светонепроницаемыми стенками и с помощью Pt-проводников включается в плечо моста. Реакционный сосуд погружен в термостат, в котором поддерживается т-ра с точностью ±0,001°. Фотополимеризация происходит при облучении реакционной смеси светом. Описываемый прибор позволяет регистрировать увеличение т-ры в реакционном сосуде с точностью $3—10^{-4}$. Отмечено, что данный метод предназначен прежде всего для изучения кинетики превращения радикалов полимера в средах с высокой вязкостью. Приводятся результаты фотополимеризации метилметакрилата в отсутствии и в присутствии *н*-бутилмеркаптана. В. Лыгин

16035. **Устройство с микроэлектродами для потенциометрических и других электрометрических титрований. Часть II.** Сток (Micro-electrode devices for potentiometric and other electrometric titrations. Part II. Stock John Thomas), Chem. Age., 1954, **71**, № 1838, 719—722 (англ.)

Подробно рассмотрены техника титрования с биметаллич. электродами, дифференциальное и амперометрич. титрование. Часть I см. РЖХим, 1955, 43188.

А. Сарахов

16036. **Лабораторное производство хроматографических лотков.** Колоушек, Хартман (Laboratorní výroba chromatografických žlabů. Kloušek J., Hartman J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 676 (чеш.)

Описана техника изготовления хроматографич. лотков для нисходящей хроматографии. Лоток изготовляется из разогретой до размягчения (110°) пластины пластмассы новодура методом обжатия в деревянной форме с последующей приклейкой торцевых стенок.

Jiří Vaněček

16037. **Аэрозолоскоп для счета частиц в газе.** Гордон, Максуэлл, Александер (Aerosoloscope counts particles in gas. Gordon E. S., Maxwell D. C., Jr., Alexander N. E.), Electronics, 1956, **29**, № 3, 188—192 (англ.)

Описано устройство аэрозолоскопа для автоматич. счета числа частиц размером 1—64 μ в потоке газа. Размеры частиц определяются по рассеянию света потоком. Рассеянный свет регистрируется фотоумножителем. Импульсы света, регистрируемые фотоумножителем, изменяются прямо пропорционально квадрату диаметра рассеивающих частиц. Пульсации напряжения на выходе фотоумножителя после предварительного усиления подаются на ВЧ-дискриминатор, который классифицирует их на 12 групп, каждая из которых поступает в электронный счетчик частиц. Приводится подробная электрич. схема регистрирующего устройства. Аэрозолоскоп позволяет классифицировать до 100 частиц в 1 сек. при конц-ии частиц 10 000 в 1 *см³*.

В. Лыгин

16038. **Электронное оборудование прибора для автоматического счета и определения размеров частиц аэрозолей в газе.** Гордон, Максуэлл, Александер (Electronic instrumentation of a device to automatically count and size particles in a gas. Gordon Ernest S., Maxwell Daine C., Jr, Alexander Nelson E.), IRE Trans. Industr. Electronics, 1956, **3**, March, 12—22 (англ.)

Подробно описано электронное оборудование нового прибора-аэрозолоскопа. См. также пред. реф.

А. Сарахов

16039. **Измерение распределения частиц по размерам в аэрозолях.** **Фишер** (Measurement of particle size distribution in aerosols. Fisher Morris A.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 2, 77-85 (англ.)

16040. **Метод отбора проб для определения размера капель жидких препаратов, распыленных с самолета.** **Торнтон, Дэйвис** (A method of sampling for the drop size of aerial spray deposits. Thornton D. G., Davis J. M.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 1, 80—83 (англ.)

16041. **Погрешность абсорбционного газоанализатора и определение оптимальной длины рабочей камеры.** **Салль А. О.**, Приборостроение, 1956, № 6, 14—18

Для уменьшения погрешностей анализа, связанных с изменением спектрального состава излучения при изменении конц-ии определяемого компонента в микрофонной камере оптико-акустич. анализатора, применены абсорбциометры с двумя и тремя потоками радиации. Величина сигнала на выходе этих анализаторов определяется разностью между рабочим и контрольным потоком радиации. Конц-ия анализируемого компонента определяется по положению заслонки, уравнивающей потоки через анализируемую и контрольные камеры. Предложен графо-аналитич. способ выбора произведения оптимальной длины рабочей камеры кюветы на конц-ию определяемого компонента. Из приведенных результатов видно, что погрешность газоанализатора с избирательной газовой компенсацией значительно меньше, чем у газоанализаторов, работающих по обычному нулевому способу измерения.

В. Лыгин

16042. **Приспособление для определения углекислоты или других газов.** **Вудрифф** (Tester for carbon dioxide or other gases. Woodriff Ray), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 2, 55 (англ.)

Описан простой абсорбер для поглощения CO_2 и других газов при колич. анализе р-ций, сопровождающихся свободным выделением газа.

Б. Сумм

16043. **Автоматический микрогазометр АМГ-53.** **Берг Л. Г., Кудрин А. Н.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим., 1956, № 3, 15—20

Установка состоит из газовой бюретки, ртутного насоса, электронного реле и механич. счетчика импульсов. Газ из реакционного сосуда поступает в бюретку, представляющую собой стеклянную трубку диам. 2,5—3 *мм*, и толкает перед собой каплю ртути. Последняя проходит всю бюретку и скатывается в резервуар насоса. При этом капля замыкает цепь реле, которое в свою очередь замыкает цепь электромагнита, притягивающего рычаг для выдавливания в бюретку новой капли ртути. Кол-во срабатываний реле регистрируется механич. счетчиком импульсов СИ-52. Подробно описан метод проведения анализов, приведены технич. данные схемы.

В. Васильев

16044. **Микрогазоволюметрическая бюретка и работа на ней.** **Берг Л. Г., Мочалов К. Н., Богоносцев А. С.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим., 1956, № 3, 27—29

Газовая микробюретка представляет собой отградуированную капиллярную трубку длиной 1—1,5 *м* и диам. 1—1,5 *мм*. Бюретка позволяет: 1) измерять объемы газов, образующихся при разложении анализируемых в-в, 2) поглощать различные компоненты газа поглотителями, 3) производить сожжение и проводить элементарный анализ органич. в-в на содержание водорода, углерода и азота, 4) проводить колич. фазовый анализ. При навеске исходного в-ва в несколько *мг* точность анализа достигает 1—2% от определяемой величины. Описана методика работы с бюреткой.

В. Васильев

16045. **Автоматическая уравнивающаяся регистрирующая газовая бюретка.** **Тейтельбаум Б. Я.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим., 1956, № 3, 21—26

Бюретка (Б) предназначена для всех видов газоволюметрич. анализов, допускающих контакт газа с ртутью или солевым р-ром. Принцип действия Б заключается в том, что поступающий газ вытесняет жидкость из Б в уравнительную грушу. Уравнивание груши производится автоматически при помощи устройства, состоящего из управляющего манометра с впаянными в него контактами, электронного реле и двигателя, на шкив которого намотан трос, удерживающий грушу. Вдоль оси Б натянута платиновая проволока, включенная в мост сопротивлений. Изменение объема регистрируется зеркальным гальванометром в диагонали моста и может записываться фотографически. Подробно описан процесс подготовки прибора к работе и его эксплуатация.

В. Васильев

16046. **Приспособление, заменяющее уравнительную склянку (грушу) в газоанализаторах и других газовых приборах.** **Авербух А. Я., Богдашев В. П.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 193—194

Предложены 2 конструкции приспособления, заменяющего уравнительную склянку с запорной жидкостью. Резиновая груша с запорной жидкостью, расположенная на неподвижной подставке, сжимается с помощью винтового механизма.

Л. Жулебин

16047. **Приборы с жидкостным соединением.** **Ре-Коке** (Les appareils à jointage liquide. Rey-Coquais G.), Chim. analyt, 1956, **38**, № 8, 289—290 (франц.)

Гей-Люссак в 1832 г. предложил метод соединения колбы с обратным холодильником без шлифов и пробок. Для этого трубка холодильника должна входить в горлышко колбы неплотно, с зазором ~0,5 *мм*. Кольцеобразный слой конденсирующейся жидкости в зазоре обеспечивает герметичность при кипячении жидкости в колбе. Этот метод пригоден для обратных холодильников, головок колонн для перегонки, аппаратов Сокслета и пр. Показано, что герметизирующий слой жидкости не обновляется при кипячении. Жидкостное соединение удобно при необходимости длительного кипячения к-т и для щел. р-ров, опасных для шлифов.

Б. Анваер

16048. **Устройство с водяным приводом для наполнения, насыщения газом и перемешивания жидкостей в ваннах.** **Симс** (A water-driven device for filling, aerating and agitating baths. Sims A. L.), J. Scient Instrum., 1956, **33**, № 8, 320 (англ.)

Устройство из пластмассы позволяет преобразовывать напор воды в возвратно-поступательное движение поршня (П). Давлением воды П опускается, а находящийся в центре его кран автоматически поворачивается так, чтобы пропустить воду через отверстие, имеющееся в П. П сжимает спиральную резиновую трубку с воздухом, которая после открытия крана, распрямляясь, возвращает П в исходное положение. Устройство подключается к водопроводному крану и погружается в ванну. Выпускаемая из устройства вода заполняет ванну, а после заполнения перемешивает ее. Периодически выжимаемый из резиновой трубки воздух газирует воду.

А. Бабад-Захряпин

16049. **Новое вычислительное приспособление для расчета влагосодержания газов.** **Динак, Унвер** (A new computer for calculating the water content of

gases. D i n i a k A. W., W e a v e r E. R.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 5, 269—278 (англ.)

Описаны принцип работы и конструкция вычислительного устройства для быстрого расчета влагосодержания газов и точки росы до давл. 420 *атм*. Вычислительное устройство состоит из трех концентрично расположенных дисков, по окружности которых нанесены соответствующие шкалы, рассчитанные с поправками на отклонения от законов идеальных газов. Принцип работы и точность аналогичны обычной логарифмич. линейке. Б. Сумм

16050. **Лабораторные и опытные фильтры.**— (Laboratory and experimental filters.—), Brit. and Overseas Pharmacist, 1956, 109, № 6, 147 (англ.)

Фильтры (Ф) «Berkefeld» имеют форму полых цилиндров из кизельгура, закрытые с одного конца, а другим вставленные в соответствующую металлич. или фарфоровую оправу. Вода проходит через стенки Ф с наружной стороны во внутреннюю полость, оставляя все загрязнения на наружной поверхности Ф. Разработан Ф, который стерилизует фильтруемую воду. Существуют также медицинские Ф для стерилизации сыворотки крови, молока и т. п. Они изготовляются 4 емкостей (100, 200, 250 и 750 *мл*). Имеются также большие Ф, работающие под давлением водонапорной магистрали. В. Мунтерс

16051. **Простейший насос для циркуляции жидкости. К у т у к о в Г. Ф.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 998

Действие насоса основано на увлечении жидкости в вертикальной трубке пузырьками воздуха, поступающего в нижнюю часть и отсасываемого водоструйным насосом из верхней части трубки. Л. Жулебин

16052. **Вакуумная дистилляция воды. А к о б ж а н о в, Х а у** (Vacuum distillation of water. On a laboratory scale thermal difference plant. A k o b j a n o f f L., H o w e E. D.), Research, 1956, 9, № 6, 220—226 (англ.)

Описана установка для дистилляции воды при пониженном давлении. В стеклянный испаритель (И) цилиндрич. формы объемом 2 *л* помещен сферич. конденсатор (К) диам. 10 *см* на расстоянии 5 *см* от поверхности испарения. Бюретка, находящаяся под К, позволяет собирать весь конденсат. Стенки И обогреваются для уменьшения конденсации на них. Нагревателем служит змеевик, по которому циркулирует вода с заданной т-рой. Давление в И измеряется термостатированным водяным манометром. Исследованы: периодич. дистилляции (ПД) и дистилляции при течении (ДТ) при постоянной т-ре и постоянном и переменном давлениях. Выход конденсата при ПД составляет 189%, а при ДТ 86% от значений получаемых из ф-лы Кнудсена. Установлено, что связь между объемом конденсата и давлением при постоянной т-ре может быть выражена соотношением (давление —28,68366) : : (объем —1,70368) = 13,4400. А. Бабад-Захряпин

16053. **Взвешивание гигроскопического вещества во влажном воздухе. М а х а д ж а н** (Weighing of hygroscopic substance in humid air. M a h a j a n L. D.), Sci. and Culture, 1956, 21, № 11, 668—669 (англ.)

Предлагается метод определения истинного веса гигроскопич. в-ва путем введения поправки по заранее построенным графикам зависимости прироста веса от продолжительности взвешивания при данной влажности воздуха. В. Васильев

16054. **Стеклянно-металлический подшипник. Б и л л и ц е р** (A glass-metal bearing. B i l l i t z e r A. W.), Lab. Practice, 1956, 5, № 6, 220—221 (англ.)

Описано крепление металлич. подшипника мешалки в стеклянном сосуде, предназначенном для работы с летучими в-вами. Л. Абрамович

16055. **Регулирующий вентиль для едких жидкостей. Х о д к и н с о н** (A control valve for corrosive liquids. H o d k i n s o n J.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 6, 244 (англ.)

Описан стеклянный вентиль, дающий возможность регулировать скорость течения к-т, применяемых в процессах травления. Основой вентиля является притертый шаровой клапан, который может открываться с помощью винтового устройства. Л. Абрамович

16056. **Изготовление прозрачных шкал. В а с и л е н к о И. С.,** Измерит. техника, 1956, № 3, 81—82

Способ изготовления прозрачных шкал на плексиглазе с помощью иглы, закрепленной в держателе верхних осветителей инструментального микроскопа. В. Лыгин

16057. **О контроле температуры лабораторных термических печей. Р ы л ь н и к о в А. П.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 999—1000

Предложен вариант электрич. схемы контроля и регулирования т-ры в лабор. муфельных печах, применимый при отсутствии потенциометров типа ЭПД, СПР. Рекомендуется ряд мер для уменьшения погрешности измерения т-ры при термообработке. Л. Жулебин

16058. **Ультразвуковой излучатель из феррита никеля. Г о л я м и н а И. П.,** Акуст. ж., 1956, 2, № 2, 225—228

Описаны результаты испытания излучателя из феррита никеля. Наибольший электроакустич. к. п. д. 50% (механикоакустич. к. п. д. 67%) имел излучатель, обладавший следующими свойствами: уд. в. 5,0, открытая пористость порядка 1%, начальная магнитная проницаемость 25, модуль Юнга $1,6 \cdot 10^{12}$ CGSE, коэфф. Пуассона 0,34, коэрцитивная сила 6 *э*, остаточное намагничение 2300 *гс*, уд. сопротивление 3 *ком/см*, магнитострикция насыщения $26 \cdot 10^{-6}$, напряженность постоянного магнитного поля 14 *э*. К. п. д. зависит от плотности черепка, уменьшаясь с увеличением пористости. Максим. удельная акустич. мощность составляла 3,5—4 *вт/см*^{2}. Излучение оставалось неизменным в течение 5 час. Приведены результаты исследования с помощью калиброванного гидрофона поля излучателя, работавшего в импульсном режиме. Б. Кудрявцев

16059. **Фазирующее приспособление для малых синхронных моторов. Д а й т о н, У о т е р с** (Phasing device for small synchronous motors. D i g h t o n D. T. R., W a t e r s W. G.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 8, 319—320 (англ.)

Сконструировано приспособление к двухполюсному синхронному мотору с фликерным колесом (ФК) для определения и изменения в случае необходимости фазы вращения на 180°. К мотору крепится магнитная катушка, питаемая, как и мотор, от источника переменного напряжения. При запуске мотора ФК с укрепленным на нем стальным сектором (СС) попадает в пульсирующее магнитное поле катушки. В случае несовпадения фаз СС вместе с ФК втягивается в поле катушки и тем самым разъединяет ФК из зацепления с осью мотора. Трения воздуха достаточно для притормаживания ФК и изменения фазы вращения. А. Бабад-Захряпин

16060. **Опыт применения ультразвука для механической обработки стекла. Б е з б о р о д о в М. А., Г е з б у р г А. А., К р а с н и к о в Н. П.,** Сб. науч. работ. Белорус. политехн. ин-та, 1956, вып. 55, 12—18

С помощью магнитострикционного генератора (частота 26,2—28,1 *кгц*) показана возможность примене-

ния ультразвука для шлифовки поверхности стекла до стадии, обеспечивающей дальнейшую полировку поверхности. Шлифовка обеспечивается образивом (карбид бора № 220, электрокорунд М7-М10 и наждак); без образива опыты не дали положительных результатов. Ультразвуковая шлифовка более экономична чем существующие механич. способы. Обращает внимание исключительная чистота поверхности, обработанной ультразвуком. Глубина каверн в пределах 0,4—2,8 μ. Показана возможность получения в стекле с помощью ультразвука отверстий любой формы. Указано направление дальнейших исследований. Б. Кудрявцев

16061 Д. Механический прерыватель пучка для нейтронного спектрометра. Исследование полных сечений урана-233, урана-235 и плутония-239 в области энергий 3-450 электроновольт. Соколовский В. В. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., АН СССР, М., 1956

16062 Д. Анализатор времен пролета для нейтронного спектрометра и исследование полных сечений некоторых элементов в области энергий 0,5—500 *эв*. Радкевич И. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., АН СССР, М., 1956

16063 Д. Методы повышения точности измерений температуры в области 300—1600° С термопарами из благородных металлов. Эргардт Н. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т метрол., Л., 1956

См. также: К.-и. приборы 17994, 18000. Рентгеновская трубка 15692. Получение отриц. ионов водорода 14338. Прибор для анализа газов 15722. Прибор для обогащения природного He 14593. Прибор для хлорирования 14645. Изучение взаимной растворимости сжиженных газов и воды 14698. Измерение равновесия пар-жидкости 14639, 14660. Получение разб. амальгамы щелоч. металлов 14932. Хроматография 15688. Электрофорез 4548Бх, 4549Бх. Получение металлических коллоидов 14979. Исследование рассеяния света коллоидными сферами 14995. Анализы: неорганич. 15812; органич. 15877, 15886. Титрование 15641. Прибор для стерилизации биолог. жидкостей 4622Бх. Определение толщины бумажного полотна 17432. Прибор для испытания картона на изгиб 17433

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

16064. Составление сметы эксплуатационных расходов. Суит (Preparation of operating cost estimates. Sweet E. Roy), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 5, 179—182 (англ.)

Указывается, что для правильного решения вопроса экономичности какого-либо нового хим. произ-ва необходимо наряду со сметой капитальных затрат иметь смету эксплуатационных расходов, которая должна составляться в период проведения лабор. и полузаводских испытаний процесса. Даются указания по составлению сметы эксплуатационных расходов. С. Крашенинников

16065 К. Общая химическая технология. Часть I. Технология неорганических веществ Каль (Technologia chemiczna ogólna. Cz. I. Nieorganiczna. Kahl Władysław. Kraków, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 136 s., il., 7.90 zł.) (польск.)

16066 К. Современные химические процессы. Серия статей, описывающих заводы химической промышленности. Т. 4. (Modern chemical processes: a series of articles describing chemical manufacturing plants; by the editors of Industrial and Engineering Chemistry in conjunction with the technical staffs of the cooperating organisations. Vol. 4. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1956, 202 pp., ill., 40 sh.) (англ.)

См. также: Роль химии в исслед. материалов 16267. Изучение процессов с помощью радиоактивных изотопов 16424

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д Матвеев, Н. А. Ширяева*

16067. Атомная энергия — (Énergie nucléaire—), Supplément à chimie et industrie, 1956, 75, № 2, 148, (франц.)

16 статей по атомной энергии и рефераты 60 сообщений на Женевской конференции по применению атомной энергии. Ю. Михайленко

16068. Радиоактивные изотопы в химической технологии. Нейман М. Б., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 1, 61—74

Описаны: требования к оборудованию лаборатории, техника безопасности при работе с радиоактивными изотопами и различные случаи применения изотопов. Приведена таблица цен на соединения изотопов, выпускаемых в СССР. Библ. 45 назв. В. Шацкий

16069. Радиация и её использование в химической промышленности. Робертс, Меррей (Radiation and its uses in the chemical industry. Roberts R., Murray G. S.), Times Sci. Rev., 1956, № 21, 3—4 (англ.)

Облучение инициирует или ускоряет процессы полимеризации; так напр., прямая полимеризация этилена протекает при атмосферном давлении и комнатной т-ре с образованием более ценных продуктов, чем без облучения. При облучении возможно осуществить сополимеризацию различных изомеров и получить продукты с комбинированными свойствами, производить вулканизацию каучука без серы и получить более стабильную резину, а также существенно улучшить технологию пластмасс. А. Ровинский

16070. Тантал и ниобий. Миллер (Tantalum and niobium. Miller G. L.), Times Rev. Ind., 1956, 11, № 113, 24—26 (англ.)

Обзор. Даны типичные анализы некоторых минералов и руд Nb и Ta, мировые запасы и добыча их по странам в 1948—1954 гг., цены на руды в США. Приведены методы разделения Nb и Ta, методы произ-ва этих металлов, цены на изделия из них, свойства и области применения. Указаны новые области применения: Nb — в реакторостроении, Ta — для произ-ва электролитич. конденсаторов. Библ. 23 назв. В. Шацкий

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев,*

Н. А. Ширяева

16071. Сернокислотный завод для рудников Блайнд-Ривер. Моррисон (Sulphuric-acid plant for the Blind River Mines. Morrison B. H.), West. Miner and Oil Rev., 1956, 29, № 7, 172, 174 (англ.)

Строящийся з-д в Кэтлер, Онтарио (Канада) будет обжигать флотационный пиритный концентрат (ПК) (175 000 *т/год*) по способу Noranda Mines, Ltd: ПК после увлажнения до содержания 6—7% H_2O и зернения поступает на первую агломерационную машину шириной 2,4 *м* и длиной 67 *м*, где сушится горячими отходящими газами и зажигается нефтяными горелками, причем $\sim$1/3 всей S (25 000 *т/год*) выделяется и улавливается в элементарном виде; частично обожженный материал после измельчения и добавления инертного Fe-содержащего материала обжигается во второй ступени; при этом получается агломерированный огарок (110 000 *т/год*) с содержанием 67—68% Fe и $<$ 0,05% S. Газ (SO_2) из обеих ступеней будет перерабатываться в контактную H_2SO_4 (175 000 *т/год*). Г. Рабинович

16072. Обжиг концентратов цинка в псевдоожиженном слое. Акерман, Гофман (Fluidyzacyjne prazenie koncentratów cynkowych w ZSRR. Akerman K., Hoffmann P.), Przem. chem., 1956, 12, № 7, 363—365 (польск.)

Описаны аппаратура и процесс обжига ZnS в псевдоожиженном слое на одном из з-дов в СССР. Отмечено, что время обжига сокращено до 18—22 сек., а остаточное содержание S в огарках снижено до 0,4—0,7%. С. Яворовская

16073 П. Одновременное разложение пирита и $FeSO_4$ (Simultaneous decomposition of pyrite and $FeSO_4$). Англ. пат. 727799, 6.04.55

Газы, содержащие SO_2, получаются при обжиге в псевдоожиженном слое смеси тонкоизмельченных пирита (I), и гепта-, ди- или моногидрата сульфата Fe (II). Отношение I : II и кол-во O_2 таковы, что т-ра слоя $>$750° (лучше$\sim$900°), но ниже т-ры плавления смеси, а получающиеся газы не содержат O_2 и кол-во SO_3, в них минимально. Для начала процесса в слой вводят горючее для создания необходимой т-ры. В реактор может добавляться вода, а II или смесь II и I могут вводиться сухими или в виде пульпы. В. Шацкий

16074 П. Способ обжига сульфидных руд (Process for roasting sulphide ores) [Compagnie des Metaux D'Overpeltlommel et de Corphalie Soc. Anon.]. Англ. пат. 739213, 26.10.55

При обжиге сульфидных руд, в частности Zn-обманки, в псевдоожиженном состоянии воздух подается так, что образуются 3 зоны: верхняя — нормальный псевдоожиженный слой (ПС); средняя — с интенсивной турбулентностью; нижняя — без ПС, из которой отводится огарок. Руда подается в печь по трубе *1*, а главный поток воздуха — через сопла *2* из камер *3* по обтекаемым полым стержням *4*, которые сужают сечение печи, что вызывает интенсивную турбулентность на этом уровне, над которым до уровня *5* находится зона нормального ПС. Для завершения обжига через сопла *6* из камер *7* в нижней части стержней *4* подается вторичный воздух в кол-ве, недостаточном для перемешивания руды, и через слой *8*—небольшое кол-во третичного воздуха, поступающего в пунктах *9*. Огарок отводится шнеком *10*. Г. Рабинович

16075 П. Непрерывный способ получения из мышьяковистых пиритных руд элементарной серы и сернистого ангидрида, практически не содержащих мышьяка (Procédé continu pour la production de soufre élémentaire et d'anhydride sulfureux, pratiquement exempts d'arsenic, à partir de minerais 'pyriteux arsenicaux) [Inst. National de Industria]. Франц. пат. 1095749, 6.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1327 (франц.)]

Руда обрабатывается в одном реакционном аппарате, разделенном на 3 или несколько зон. Обработка состоит из 3 стадий: удаления As, перегонки S и обжига остатка. Ю. Михайленко

16076 П. Получение серы. Мацухара, Такэути (硫黄抽出 法. 松 原文雄, 竹内進), Япон. пат. 7454, 15.11.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 5251—5252 (англ.)]

Руду, содержащую (в%): S 30, воды 11, глины 59, смешивают с водой до содержания в смеси 30% воды, формуют смесь в гранулы и сушат их до содержания 11% воды. Затем S экстрагируют с помощью CS_2. Г. Рабинович

16077 П. Очистка серы. Кояма (硫黄精錬法. 小山亮清), Япон. пат. 6112, 25.09.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 1276 (англ.)]

Серную руду (1 *кг* с размером частиц$<$0,105 *мм* экстрагируют 15 мин. при 25° 500 *мл* смеси р-рителей (I), состоящей из (в %): $CHCl = CCl_2$ 50, $C_2H_2Cl_4$ 10 и CS_2 40, экстрагируют вторично 200 *мл* I и промывают остаток 100 *мл* I. Потери I при рекуперации составляют 3,2%, выход S 199 *г*. Потери р-рителя при применении одного CS_2 составляют 8,6%, а выход S 192 *г*. Г. Рабинович

16078 П. Очистка низкокачественных серных руд. Тадаёси, Такахаси (低品位硫黄鑛の製錬法. 唯是健彦, 高橋燐太郎), Япон. пат. 7453, 15.11.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 5251 (англ.)]

Руду, содержащую 30% S, обрызгивают 0,15—0,3% сольвентнафты или C_6H_{12}, смешивают с водн. р-ром $CaCl_2$ или Na_2SO_4, имеющим т. кип.$>$120°. Смесь нагревают и при т-ре $>$ 120° инжектируют в циклонный сепаратор под давл. 3 *кг/см*^{2}; выходящую сверху жидкость отделяют. Выход S достигает 99,5%. Г. Рабинович

16079 П. Способ сухой очистки газа, содержащего серу. Пигаш (Procédé de purification par voie sèche de gaz contenant du soufre. Pigache (P., G.)). Франц. пат. 1096813, 27.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1327 (франц.)].

Сырой газ, содержащий сернистые соединения, приводят в соприкосновение при высокой т-ре с поглотителем, который состоит из тонкоизмельченного Cu, Ni, Cd, окиси или соли одного из этих металлов (а также смеси окислов или солей). Затем полученный сульфид металла (или смесь сульфидов) обрабатывают при более высокой т-ре потоком пара, воздуха или другого газа, чтобы регенерировать металлич. соединения с целью дальнейшего применения их для связывания S.

Сернистые соединения получают в достаточно конц. состоянии для дальнейшего их использования.

Ю. Михайленко

16080 П. Способ стабилизации серного ангидрида (Procédé de stabilisation de l'anhydride sulfurique) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1096877, 27.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1327 (франц.)]

В жидкий SO_3 вводится небольшое кол-во галогенированных (или негалогенированных) органозамещ. силана или силоксанов (0,1÷2%). Ю. Михайленко

16081 П. Ванадиевый катализатор для производства серной кислоты. Хара (硫酸製造用バナヂウム觸媒の製造法. 原春一), Япон. пат. 6560, 15.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2932 (англ.)]

Р-р 10 *кг* K_2CO_3 и 0,6 *кг* NH_4VO_3 в 2—3 *кг* воды нагревают для отгонки NH_3, добавляют колл. SiO_2 в кол-ве, эквивалентном 0,5 *кг* сухого SiO_2, и 5 *кг* кизельгура, формуют смесь в палочки и сушат до содержания воды 10%. Затем пропускают через продукт смесь SO_2 с воздухом и нагревают 1 час при 600—700°. Конверсия SO_2 в SO_3 на полученном катализаторе составляет 97,8%.

Г. Рабинович

16082 П. Способ использования тепла горячей воды под давлением, получаемой при экстракции серы из руд с помощью высококипящих растворителей, не растворяющихся или трудно растворяющихся в воде. Тасиро (水に不溶又は難溶なる高沸點溶劑を以てする硫黃含有鑛石より硫黃を得るに際して生ずる壓力熱水の熱回收方法. 田代三郎) [財團法人野口研究所, Zaidan Hojin Noguti Kenkyusho]. Япон. пат. 5354, 26.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 15192 (англ.)]

Серную руду (1 *т*) смешивают с 2,5 *т* легкого масла и 1 *т* воды, затем нагревают 5 мин. при 130° и отделяют от воды легкое масло, содержащее S. Воду смешивают с 3 *т* легкого масла, причем оно нагревается до 74° (43% рекуперации тепла воды). Затем легкое масло возвращают в цикл на экстракцию. Г. Рабинович

16083 П. Улучшения способов и устройств для использования тепла отходящих газов с высокой температурой точки росы, в особенности газов, содержащих SO_2 и SO_3. Цирен (Perfectionnements, apportés aux procédés et dispositifs pour utiliser les chaleurs perdues des gaz ayant un point de rosée élevé plus spécialement des gaz contenant du SO_2 et du SO_3. Zieren A.). Франц. пат. 1051402, 15.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8705 (нем.)]

Метод использования тепла отходящих газов с высокой т-рой точки росы отличается тем, что т-ра газа в конце теплообменника при переменном расходе газа поддерживается постоянной и более высокой, чем т-ра точки росы. Поддержание постоянной т-ры газа достигается путем регулирования соотношения частей газового потока, движущихся через теплообменник и по обводной трубе, или за счет изменения расхода охлаждающего в-ва, вызывающего изменение т-ры стенки.

В. Коган

См. также: Произ-во H_2SO_4 16143. Автоматич. анализаторы для измерения H_2S и SO_2 в хвостовых газах рекуперации S 17998

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

16084. Современные промышленные способы получения HNO_3. Критическое сравнение. Стрельцов (Today's commercial HNO_3 processes: a critical comparison. Strelzoff S.), Chem. Engng, 1956, 63, № 5, 170—174 (англ.)

Приведены схемы, описание и технико-экономич. сравнение способов произ-ва HNO_3: 1) 50—52%-ной под нормальным давлением; 2) 57—60%-ной под давлением до 7,7 *ати*; 3) 57—60%-ной — комбинированный: окисление под нормальным давлением, абсорбция под давл. 2,1—7,4 *ати*. По этим способам соответственно соотношение капиталовложений составляет 1,0 : 0,89 : 1,11, и соотношение потребностей в нержавеющей стали — 1,0 : 0,54 : 0,75. Во 2-м способе достигнута производительность контактного аппарата диам. 1,2 *м* в 250 *т/сутки* HNO_3, потери Pt составляют 0,15—0,31 *г* на 1 *т* HNO_3; абсорбционный объем при начальном давлении в системе 7,7 *ати* и конечном 6 *ати* составляет 0,48 *м*³ на 1 *т/сутки* HNO_3. Содержание NO в отходящем газе может быть снижено до 1 ч. на млн. при полной рекуперации энергии, для чего пар, полученный в котле-утилизаторе, смешивается с подогретыми в теплообменнике хвостовыми газами, смесь нагревается сжиганием природного газа (или другого топлива) и поступает в газовую турбину — привод компрессора, работающего без добавочной затраты электроэнергии. Г. Рабинович

16085. Компрессоры Броун-Бовери для производства азотной кислоты. Хубер (Brown Boveri Verdichter für die Salpetersäureerzeugung. Huber F.), Brown Boveri Mitt., 1956, 43, № 7, 255—259 (нем.)

Описание компрессоров с турбинами расширения, а также с конденсационной паровой и газовой турбинами, которые применяются в произ-ве HNO_3 (в способах комбинированных и под давлением). Г. Рабинович

16086 П. Способ синтеза аммиака. Бекман (Verfahren zur katalytischen Gewinnung von Ammoniak. Beckmann Wilhelm). Пат. ФРГ 938546, 2.02.56

Патентуется колонна синтеза NH_3 с несколькими слоями катализатора (К), между которыми подается холодный газ, отличающаяся тем, что после последнего слоя К газы проходят трубки с К, охлаждаемые снаружи до оптимальной т-ры р-ции подогретым в теплообменнике газом, поступающим на синтез и подогреваемым при этом дополнительно до т-ры р-ции.

Г. Рабинович

16087 П. Способ получения карбоната гидразина. Фрутигер (Procédé de préparation de carbonate d'hydrazine. Frutiger F.). Франц. пат. 1095626, 3.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1327 (франц.)]

Разбавленный водн. р-р $N_2H_4 \cdot H_2O$ экстрагируют по крайней мере одним органич. р-рителем, который не смешивается с H_2O. Из полученного экстракта осаждают карбонат гидразина при помощи CO_2.

Ю. Михайленко

См. также: Получение аммиачной воды 16534

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

16088. Критические замечания об аппаратуре для производства аммиачной соды. Дискуссионная статья. Барвинский (Uwagi krytyczne o aparaturze dla produkcji sody amoniakalnej. Artykuł dyskusyjny. Barwiński E.), Przem. chem., 1956, 12, № 2, 77—78 (польск.)

Предлагается: заменить чугун более теплопроводным материалом — импрегнированным углем; интенсифицировать работу абсорберов и карбонизационных колонн; проводить предварительную сушку бикарбоната. Г. Рабинович

16089. Карбонизация водно-аммиачных суспензий, одновременно содержащих хлористый и сернокислый натрий. (Получение соды). Дрозин Н. Н., Громова Е. Т., Ненно Э. С., Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 3, 237—247

Путем карбонизации аммонизированных хлорид-сульфатных суспензий получают $NaHCO_3$, причем процесс осуществляется за 3—4 часа. Установлено, что все величины, характеризующие систему (состав р-ра после карбонизации, кол-во связанного аммиака, степени использования натрия и аммиака, уд. вес р-ра), подчиняются правилу аддитивности и могут быть рассчитаны из подобных показателей при карбонизации аммонизированных хлоридной и сульфатной суспензий. Н. Ширяева

16090 П. Способ производства сульфата аммония и бикарбоната натрия из сульфата натрия. Фукумото, Ито, Ода, Муракоси (芒硝を原料とする硫安及び重曹の製造法. 福元武雄, 伊藤正典, 織田建一, 村越昌彦) [財團法人野口研究. Zaidan Hojin Noguti Kenkyusho]. Япон. пат. 5375, 26.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 21, 15190 (англ.)]

Маточный р-р после отделения $NaHCO_3$ в аммиачно-содовом процессе при применении Na_2SO_4 содержит (*г*/1000 *г* воды): Na_2SO_4 156, $(NH_4)_2SO_4$ 251, NH_4HCO_3 140. Этот р-р обрабатывают (в *г*): NH_3 29,8, Na_2SO_4 497 и водой 126, охлаждают до 19,5° и получают 606 *г* $Na_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (I). Фильтрат обрабатывают CO_2 и получают $NaHCO_3$, после отделения которого фильтрат возвращают в цикл для приготовления I. К I добавляют 95 *г* воды на 1 моль содержащегося в нем $(NH_4)_2SO_4$ и нагревают до 60° для извлечения $(NH_4)_2SO_4$; 58% Na_2SO_4 в I остается нерастворенным. Экстракт охлаждают до 20° для кристаллизации 65% содержащегося в нем Na_2SO_4 в виде I. Маточный р-р концентрируют для получения $(NH_4)_2SO_4$. Г. Рабинович

16091 П. Способ получения бикарбоната натрия. Уэмура, Хёдзу, Маэда (重炭酸曹達の製造法。植村四郎, 兵頭正, 前田宰三郎) [旭硝子株式會社, Япон. пат. 5374, 26.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 15191 (англ.)]

В маточный р-р (1 *л*) (после отделения $NaHCO_3$ в аммиачно-содовом процессе), насыщ. $NaHCO_3$, NH_4HCO_3 и NH_4Cl и содержащий 1% NH_3, пропускают 48 *г* NH_3 (газа), добавляют 138 *г* NaCl и оставляют р-р при 15° для кристаллизации NH_4Cl. В маточный р-р, содержащий 4,7% NH_3, добавляют 7,5 *г* NaCl и 45 *г* воды, а затем вдувают CO_2, причем осаждается 211 *г* $NaHCO_3$. Оставшийся р-р, содержащий 1% NH_3, возвращают в цикл. Г. Рабинович

См. также: Опред. Na в содово-поташной смеси 15731

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

16092. Производство перекиси водорода. Абельо (Industria del agua oxigenada. Abellô Juan), Monit. farmac. y terap., 1955, **61**, № 1603, 103—106 (исп.)

Обзор областей применения H_2O_2. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 7304. З. Бобырь

16093. Получение солей — побочное производство угольных шахт. Имаи (炭鑛の副次企業としての製塩について. 今井仁三郎), 炭研, Танкэн, J. Coal Res. Inst., 1956, **7**, № 1, 7—17 (япон.; рез. англ.)

В Японии на ряде угольных шахт, расположенных у морского побережья, организовано произ-во солей из морской воды. В качестве топлива используют низкокачественный уголь и рудничный газ. Описана схема такого з-да, конструкция многокорпусных выпарных установок и выпарных аппаратов с термокомпрессией, указана производительность этой аппаратуры. Дан расчет себестоимости и подчеркнута рентабельность произ-ва. Л. Херсонская

16094. О безупарочном способе синтеза солей. Цал М. И., Фрадкина Т. П., Хим. пром-сть, 1956, № 6, 368

Безупарочный синтез солей применяется для получения муравьинокислого бария, селенистокислого аммония, янтарнокислого аммония и ряда других солей. Сущность способа заключается в том, что исходные компоненты применяются в виде насыщ. р-ров или в виде кашицеобразной массы. Реакционная смесь при интенсивном перемешиванич и нагревании до приемлемой для конкретного случая т-ры превращается в насыщ. р-р. В процессе охлаждения до комнатной т-ры из р-ров выделяются кристаллы получаемого в-ва, которые отжимаются и высушиваются. Маточные р-ры или подпариваются для последующей кристаллизации или используются для приготовления реагирующей смеси нужной конц-ии. Для синтеза реактивов безупарочным способом необходима предварительная очистка исходных продуктов, так как в противном случае все примеси из них перейдут в конечные продукты. Безупарочный способ устраняет расход пара или применение вакуум-выпарки, обеспечивает надежное получение неустойчивых, легко разлагающихся солей реактивной степени чистоты и поэтому находит широкое применение. Н. Ширяева

16095. Изучение вопроса о применении гипса Северной Молдовы для получения сернокислого аммония. Дима, Котруц, Симионеску (Studii asupra utilizării gipsului din nordul Moldovei pentru obținerea sulfatului de amoniu. Dima M., Cotruț Gh. V., Simionescu Natalia), Bul. Inst. politehn. Iași, 1956, **2**, № 1—2, 81—101 (рум.; рез. русс., англ.)

В связи с открытием огромного месторождения гипса в Молдове встает вопрос об исследовании и использовании находящейся в нем серы. В частности, $(NH_4)_2SO_4$ получают из гипса с помощью аммиака и углекислоты, или $(NH_4)_2CO_3$. Изучались некоторые факторы, влияющие на процесс конверсии, как напр., т-ра, молярное отношение NH_3, CO_2 и $CaSO_4$, продолжительность р-ции для получения оптимального выхода продукта. Установлено, что в течение 2 час. при 40° и молярном соотношении $NH_3/CaSO_4 = 2,7$ выход $(NH_4)_2SO_4$ равен 99,9%. Н. Ширяева

16096. Выгрузка и применение гашеного карбида кальция. Мартини, Регенхардт (Entladen und Verwenden des Karbidkalkhydrates. Martini Otto, Regenhardt Otto), Bauzeitung, (DDR), 1956, **10**, № 13, 382—384 (нем.)

Разгрузка отработанного карбида Са облегчается предварительным увлажнением его, а полученный продукт можно применять в качестве связующего в-ва в строительном деле. В. Шацкий

16097. Флотация окислов и карбонатов меди. Кешицкий (Flotácia kysličníkov a uhličitanov medi. Kešicky Ján), Rudy, 1954, **2**, № 9, 252 (словац.)

Извлечение Cu из ее бедных руд в отвалах Cu-рудников (азурит — $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, малахит — $CuCO_3 \times Cu(OH)_2$, куприт Cu_2O, $2CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot Ca(OH)_2 \times 3H_2O$, халькопирит — $CuFeS_2$ и тетраедрит при среднем содержании Cu 0,75%) производилось флотацией с этилксантогенатом К. Перед флотацией поверхность руды обрабатывалась с помощью $Na_2S_2O_4$ (в качестве восстановителя) в течение 5 мин., т. е. времени, в тече-

ние которого просеянная через триер руда попадала на флотацию. Время флотации 24 мин., pH 4,8—5,4. Полученные пены концентрата вторично не очищались и содержали 5,57—6,04% Cu. На 1 *т* руды использовали 5 *кг* 10%-ного водн. р-ра $Na_2S_2O_4$ и 0,4 *кг* 10%-ного водн. р-ра $C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$ и 0,8 *кг* масла. И. Лосева

16098. Осветление растворов, полученных при выщелачивании сурьмяных руд раствором сульфида натрия, при помощи хлористого магния. Ивкович, Петронич (Бистренье магнезиjумхлоридом лугова добиjених луженьем антимонових руда раствором натриjумсульфида. Ивковић Властимир, Петронић Вера), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 6, 397—404 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Благодаря применению в качестве осветляющего реагента $MgCl_2$ осветление при кипячении происходит без потери Sb и фильтрация длится 15 мин. Показана зависимость процесса концентрирования Sb от кол-ва присутствующего Na_2S, Fe и от т-ры проведения р-ции. В. Матвеев

16099 П. Производство перекиси натрия (Manufacture of sodium peroxide) [National Distillers Products Corp.]. Англ. пат. 730130, 18.05.55

Na в кол-ве 3—8 вес.% смешивается с начальной массой Na_2O_2 (I) при т-ре выше т-ры плавления Na и ниже т-ры р-ции Na с I (лучше 130—200°) в атмосфере, не содержащей O_2 и инертной к Na и I. При этом на частицах I образуется пленка Na. Затем нагревают смесь до т-ры р-ции Na с I. Частицы I со слоем образовавшейся Na_2O нагревают до 350—430° в окислительной атмосфере, в результате чего Na_2O окисляется в I. Предпочтителен циклич. процесс, в котором I непрерывно удаляется на конечной стадии, просеивается и прошедшая через сито часть I возвращается после охлаждения в начальную стадию процесса. В. Шацкий

16100 П. Способ получения боргидрида калия. Беллон (Verfahren zur Herstellung von Kaliumborhydrid. Bellone Alfred Félix Sébastien) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 921144, 9.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7292 (нем.)]

Способ получения KBH_4 отличается тем, что B_2O_3, чистый алкилборат или BF_3 обрабатывают NaH и сырой продукт растворяют в небольшом кол-ве воды (лучше в конц. р-ре NaOH). К полученному р-ру прибавляют конц. KOH и отделяют KBH_4. М. Александрова

16101 П. Метод приготовления боргидридов калия, рубидия и цезия (Method for preparing borohydrides of potassium, rubidium and caesium) [Soc. Des Usines Chimiques Rhone-poulenc]. Англ. пат. 730263, 18.05.55

Боргидриды K, Rb и Cs готовятся по р-ции: $NaBH_4 + MeR = MeBH_4 + NaR$, где Me — K, Rb или Cs, а R — анион (не HB_4^-), напр., OH^-, OCH_3^-, J^-, Br^-, CH_3COO^- или CNS^-. Р-ция осуществляется в р-рителе для обоих реагентов (H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, изопропиламин или смеси их, смеси изопропилового спирта с H_2O, этилендиамина с CH_3OH или пиридина с CH_3OH). Р-ритель, его кол-во и состав выбираются так, чтобы один из продуктов р-ции оставался в р-ре, а другой (лучше $MeBH_4$) осаждался. $NaBH_4$ может быть применен в виде неочищ. смеси р-ции NaH с B_2O_3, алкилборатом или BF_3; MeR лучше брать в небольшом избытке. Полученный боргидрид (осадок) промывают для удаления $NaBH_4$ и сушат при пониженном давлении при т-ре $\geqslant$ 70°. Возможно получать также боргидриды K, Rb и Cs из р-ров соединений K, Rb и Cs и сухого $NaBH_4$. В. Шацкий

16102 П. Способ получения азидов щелочных металлов. Абэ, Фунаока (アルカリアザイドの製造法。阿部末吉，船岡正男） [旭硝子株式會社, Asahi Garasu Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6417, 9,10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2934 (англ.)]

N_2O подают со скоростью 2,6 *л/мин* в нижнюю часть реакционной колонны, нагретой до 160—200°, а порошкообразный $NaNH_2$ — в верхнюю часть колонны со скоростью 0,8 *г/мин*. Получают NaN_3 по р-ции $2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$; выход 60% Конц-ию образующегося NH_3 поддерживают $<$ 12,5%. Г. Рабинович

16103 П. Способ приготовления тиосульфатов и селеносульфатов (Procédé de préparation de thiosulfates et de sélénosulfates) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1077539, 9.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 973 (франц.)]

S или Se реагируют с сульфитом щел. металла, аммония или Ca в присутствии воды и катионно поверхностноактивного в-ва с образованием тиосульфатов или селеносульфатов. В. Шацкий

16104 П. Способ и установка для приготовления растворов гипохлоритов щелочных металлов (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkalihypochloritlösungen) [Appareils et Evaporateurs Kestner]. Пат. ФРГ 941427, 12.04.56

Способ приготовления р-ров гипохлоритов (I) р-цией Cl_2 с р-ром NaOH (или KOH) отличается тем, что отвод теплоты р-ции осуществляется путем испарения водяного пара при 14—17 *мм* рт. ст., что обеспечивает охлаждение р-ра до т-ры 28—30°. Одна часть р-ра I отбирается в качестве продукта, а другая часть после добавления к ней щелочи, необходимой для р-ции, снова подается в абсорбер. Для конденсации водяного пара можно использовать р-р NaOH (KOH), идущий затем на приготовление I. В. Шацкий

16105 П. Способ получения зерненого геля силиката кальция. Кувада, Мацухара, Сугавара (粒狀珪酸カルシウムゲルの製法.桑田勉，松原文雄，菅原勇次郎）. Япон. пат. 6416, 9.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2935 (англ.)]

В 6 *л* р-ра, содержащего 2,8 *кг* $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 2 *л* 0,1 н. HCl и 2,8 *л* воды, впрыскивают 20 *мл/мин* 10%-ного р-ра силиката Na при одновременной циркуляции р-ра со скоростью 70 *мл/мин*. Зерненый $CaSiO_3$ отделяют, сушат 12 час. при 110°, измельчают в шаровой мельнице и получают 182 *г* продукта с частицами диам. ~2 μ, который можно использовать при приготовлении резиновых смесей. Г. Рабинович

16106 П. Метод или процесс извлечения цинка. Юди (Method or process for the recovery of zinc. Udy Marvin J.) [Guaranty Investment Corp., Ltd]. Канад. пат. 514355, 5.07.55

Материал, содержащий породу и сульфиды Fe и Zn, плавят, выделяя породу в шлак. Штейн тщательно измельчают и обрабатывают H_2SO_4. Кол-во и конц-ию H_2SO_4 р-ра подбирают так, чтобы получить свободный от других элементов насыщ. нейтр. р-р $FeSO_4$ и твердый остаток, содержащий весь Zn и часть Fe. S, связанная в штейне с Fe, выделяется в виде газообразного H_2S. После отделения р-ра $FeSO_4$ остаток обрабатывают таким кол-вом разб. H_2SO_4, которое необходимо для получения кислого р-ра, содержащего в виде сульфатов Fe и часть Zn. Остающийся при этом осадок ZnS вновь идет на выщелачивание. Из кислого р-ра при охлаждении выкристаллизовывают $ZnSO_4$. Маточный р-р с этой операции используют для первоначальной обработки штейна. Cu, которая может содержаться в штейне, переходит при выщелачивании в осадок в виде сульфида. Выщелачивание ведется по противоточной схеме в ряде приемников; штейн поступает в первый из них, оттуда же выводят нейтр. р-р $FeSO_4$. Свежий р-р к-ты подают в последний приемник, а кислый р-р $FeSO_4$ отбирают из промежуточных приемников. Л. Херсонская

16107 П. Способ получения высококонцентрированных золей кремневой кислоты. Ямакоси, Амадзу, Исихара, Сисоямада, Сато (高濃度珪酸ゾル製造法. 山越忠雄, 天津秀雄, 石原俊夫, 下山田正次, 佐藤秀男), [日産化學工業株式會社, [Nissan Kagaku Kogyo Kabushiki. Kaisha] Япон. пат. 5371, 26.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 15194 (англ.)]

К 3%-ному золю SiO_2 (10 *л*) с pH 2,8 добавляют 280—290 *мл* 1 н. NaOH до pH 8,2. 1,5 *л* этого золя выпаривают при 60—80°, добавляют остальное кол-во золя, поддерживая pH<9,5, и получают 1,5 *л* золя, содержащего 20% SiO_2 и 0,35% Na_2O, имеющего вязкость 2,1 *спуаз* при 25°. Г. Рабинович

16108 П. Усовершенствование способов очистки четыреххлористых титана и кремния. Леви, Пиккар, Пиккар (Perfectionnements apportés aux procédés de purification des tétrachlorures de titane et de silicium. Lévy J., P., Pickard D. H., Pickard L.). Франц. пат. 1097736, 8.07.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 6, 1328 (франц.)]

Хлорид приводится в соприкосновение с активированной металлич. Cu, которая до этого не имела контакта с воздухом. Обработанный хлорид затем отгоняется. Обработка производится преимущественно в жидкой фазе. Ю. Михайленко

16109 П. Выделение германия (Extraction du germanium) [Lorraine-Escaut et Wildenstein R. A. R.]. Франц. пат. 1096078, 8.06.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 6, 1327 (франц.)]

Исходят из водн. жидких фаз, содержащих сульфиды Ge (напр., аммиачные воды коксоперегонного произ-ва). Для выделения Ge в виде чистого GeO_2 используют следующие физ., хим. или физ.-хим. свойства Ge-солей: GeS_2 растворяется в NH_3 и может быть осажден из аммиачного р-ра подкислением без хим. воздействия на сульфид; GeS_2 может быть превращен действием HCl в $GeCl_4$, который растворим в органич. неводн. р-рителях, как, напр., C_6H_6. Прибавление дистилл. H_2O к такому неводн. р-ру при интенсивном помешивании приводит к тому, что $GeCl_4$ переходит в GeO_2, который не растворим в H_2O и в неводн. р-рителе. Ю. Михайленко

16110 П. Метод извлечения германия. Аллен, Аймоне, Бут (Process for the extraction of germanium. Allen Charles Francis, Aimone Francis Mario, Booth Robert Ben) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2719081, 27.09.55

Для отделения GeS_2 от материала, содержащего, кроме GeS_2, сульфиды одного или нескольких металлов (Cu, Zn и Pb), материал нагревают до 700—900° в атмосфере газа-восстановителя с восстановительным потенциалом меньшим, чем у чистого H_2, чтобы преимущественно испарялся GeS. Нагревание продолжают до полного улетучивания сульфидов Ge. В. Шацкий

16111 П. Способ концентрирования соединений германия из газовой воды. Инагаки (ガス液よりゲルマニウム化合物濃縮法. 稻垣勝) [財團法人石炭綜合研究所, Zaidan Hojin Noguchi Kenkyusho]. Япон. пат. 5506, 2.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 16403 (англ.)]

Газовую воду, содержащую 1 *мг/л* Ge, из которой извлечены NH_3 и к-ты, смешивают с 60 *мл* р-ра квасцов, содержащего $Al_2(SO_4)_3 \cdot FeSO_4 \cdot 24H_2O$ 10 *мг/л*, и оставляют на несколько часов. Осадок отфильтровывают, фильтрат обрабатывают 30 *мл* р-ра квасцов, как указано выше, соединяют осадки и получают концентрат, содержащий 0,1—1% Ge. Г. Рабинович

16112 П. Тетрахлорид германия (Germanium tetrachloride) [Standard Telephones and Cables Pty. Ltd]. Австрал. пат. 200849, 8.03.56

$GeCl_4$ получают, пропуская HCl (газ), при 300—700° через GeO_2-содержащий материал. Н. Ширяева

16113 П. Производство хлорокиси фосфора (Production of phosphorous oxychloride) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 727950, 13.04.55

$POCl_3$ готовится обработкой PCl_3 при 0—100° (или выше) газообразным O_2 в присутствии катализатора—H_3PO_3 или H_3PO_4, взятого в кол-ве 0,015—0,4 вес.% H_3PO_3 можно готовить на месте прибавлением к PCl_3 H_2O или влажного воздуха, причем H_2O берется в кол-ве 0,01—0,2 вес.% (эквивалентно 0,015—0,3 вес.% H_3PO_3). Предпочтительно применять повышенные давления (0,14—1,75 *ати* и больше). При 0—5° PCl_3 получают встряхиванием PCl_3 в присутствии O_2; при 50—70° и выше O_2 следует вводить ниже поверхности PCl_3 при тщательном перемешивании или же PCl_3 можно разбрызгивать в газообразном O_2. Желательно применять O_2 без примеси N_2. Процесс может быть периодич. или непрерывным. В. Шацкий

16114 П. Получение хлорокиси фосфора. Тогия Тамия, Накаяма (オキシ鹽化燐製造法. 硎谷淳銈, 田官進, 中山政敏) [旭化成工業株式會社, Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6124, 25.09.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 1274 (англ.)]

Смесь (в вес. ч.): фосфорита 100 и угля 100 нагревают в печи 2—3 часа при ~500°, пропуская Cl_2, причем 100% фосфорита превращается в $Ca(PO_3)_2$. Последний нагревают 4—5 час. при 600—700°, пропуская $^1/_2$ кол-ва Cl_2, потребленного в предыдущей операции. Конечный продукт конденсируется при т-ре<10°; получается 100 вес. ч. $POCl_3$. Г. Рабинович

16115 П. Получение хлорокиси фосфора. Ваганабэ, Минабэ, Инамия, Отиаи, Хаякава, Акимото (オキシ塩化燐製造法. 渡邊務, 三邊清一, 井波谷榮一, 落合昇作, 早川敏次, 秋元米雄), [日本曹達株式會社, [Nihon Soda Kabushiki Kaisha] [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 1, 544 (англ.)]. Япон. пат. 5517, 2.09.54

Желтый P (124 ч.), растворенный в $POCl_3$ (1200 ч.), обрабатывают при 95° O_2 (64 ч.), а затем при 55—75° Cl_2 (426 ч.) и отгоняют $POCl_3$ (570 ч.). Выход составляет 93% при 100%-ном возврате $POCl_3$, примененного в качестве р-рителя. Г. Рабинович

16116 П. Получение сероуглерода. Йокота (二硫化炭素製造法。横田信生), [四國化成工業株式會社, [Shikoku Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6562, 15.10.54 • [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 4, 2934 (япон.)]

Смесь расплавленной S и C (1 : 0,25 по весу) распыляют в реакторе, нагретом до 900—1000°. Продукт пропускают через сепаратор для отделения расплавленной S и C, затем пары CS_2 конденсируют. Г. Р.

16117 П. Получение хлористого водорода (газа). Суэла. Асайо (鹽酸ガス製造方法. 末田秀夫, 淺野泰賚) 三落化成工[業株式會社, [Mitsubishi Kasei Koguo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6561, 15.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2931—2932 (япон.)]

Смесь H_2 и Cl_2 (101: 100 по объему) сжигают в кварцевой трубе; получают HCl (газ), содержащий 1% Cl_2 и 2% H_2. Для очистки от Cl_2 газ пропускают через активированный уголь при 450° с объемной скоростью 250. Г. Рабинович

16118 П. Непрерывное получение двуокиси хлора. Амадзу, Исихара, Симоямада, Хадзама (二製化鹽素の連續的酸造法. 天津秀雄石原俊夫, 下山田正次, 間孝司), 日產化學工業株式會社, Nissan Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6123, 25.09.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 1275 (англ.)]

Смешивают равные весовые кол-ва 40%-ного $NaClO_3$

и 40%-ной H_2SO_4 при 40—50° и подают смесь в верхнюю часть реакционной башни со скоростью 23,2 *мл/мин* противотоком к SO_2 (скорость подачи 655 *мл/мин*) и N_2 (скорость подачи 3715 *мл/мин*). Вытекающую снизу жидкость подают во 2-ю реакционную башню при 55—60° противотоком к N_2 со скоростью 5710 *мл/мин*. Выходящий сверху газ смешивают с газом, выходящим из 1-й башни, получая газ (430 ч. в течение 2 час.), содержащий 12 об. % ClO_2. Г. Рабинович

16119 П. **Производство хлорного железа из железной руды** (Production of ferric chloride from iron ore) [United Steel Cos., Ltd.]. Англ. пат. 734081, 27.07.55

Руду и другие материалы, содержащие окисел Fe, обрабатывают HCl (к-та) и из р-ра дистиллируют $FeCl_3$ в 2 стадии: отфильтрованный и сконцентрированный упариванием р-р на 1-й стадии освобождается от главного кол-ва H_2O при 100—200° с применением псевдоожиженного слоя (ПС) из огнеупорного материала (ОМ), далее ОМ с отложениями солей поступает во 2-ю стадию, где ОМ поддерживается в ПС при 200—400° посредством горячего HCl (газ), причем $FeCl_3$ отгоняется. Затем ОМ нагревают горячими газами и обрабатывают паром для регенерации HCl или же выщелачивают ОМ водой для выделения солей. Присутствующий Al можно осадить перед дистилляцией в виде $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. В. Шацкий

16120 П. **Переработка сульфидных материалов, содержащих никель** (Processing sulphidic nickel-containing materials) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 739827, 2.11.55

Сульфидное сырье, содержащее Fe и Cu и (или) Ni и (или) Co, прокаливают (можно в псевдоожиженном слое) до содержания S, эквивалентного содержанию металлов (исключая Fe), и обрабатывают р-ром NH_3 в присутствии окисляющего агента (O_2 или воздух). В р-ре может присутствовать соль NH_4; напр. карбонат. Затем р-р отделяют от осадка окисла Fe. Перед обработкой NH_3 материал можно подвергнуть сульфатизирующему или хлорирующему обжигу, в этом случае не применяют окислителя. Выщелачивание можно проводить под давлением, а выделяющийся SO_2 использовать для произ-ва H_2SO_4, напр., Ni-Cu-руду обжигают при 700° и затем обрабатывают р-ром, содержащим NH_3 100 *г/л*. В. Шацкий

16121 П. **Способ получения кобальткарбонилгидрида и его соединений.** Х и б е р (Verfahren zur Herstellung von Kobaltcarbonylwasserstoff und seinen Verbindungen. H i e b e r W a l t e r) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 922707, 24.01.55

$Hg[Co(CO)_4]_2$ (I), легко получаемый с хорошим выходом при действии CO на смесь Co с Hg и очищ. перекристаллизацией из ацетона, обрабатывают при перемешивании без доступа воздуха водн. р-ром сульфида щел. металла (Na_2S), отфильтровывают осадок HgS выпаривают фильтрат в пленочном вакуум-аппарате и получают чистую соль $Co(CO)_4H$ (II) и щел. металла. Можно также обработать I р-ром Na_2S в прокипяченном CH_3OH, содержащем N_2, и после отделения HgS обработать фильтрат р-ром соли металла (напр., $CdNO_3 \cdot 4H_2O$ в CH_3OH), отогнать CH_3OH в вакууме и экстрагировать остаток бензолом без доступа воздуха; после отгонки C_6H_6 из р-ра кристаллизуется кадмийкобальткарбонил. Для получения II к фильтрату при пропускании CO постепенно добавляют к-ту (2 н. HCl); выделившийся вместе с CO II сушат с помощью P_2O_5 и выделяют его из газа в твердом виде в приемнике, охлаждаемом твердой CO_2; выход II 80%. Г. Рабинович

16122 П. **Метод удаления примесей из соединений драгоценных металлов, находящихся в растворе, посредством катионного обмена.** А п п е л л (Process for removing impurities from precious metal compounds in solution by means of cation exchange materials. A p p e l l H e r b e r t R.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2726141, 6.12.55

Для очистки драгоценных металлов (ДМ): Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru, Ag и Au от примесей (Cu, Ni, Fe, Mn, Mg, Na и K) ДМ растворяют в царской водке, двойным выпариванием досуха с промежуточным разбавлением водой доводят pH до величины >1 и контактируют р-р с катионитом (К) (сульфированные катионообменные смолы) при т-ре ниже т-ры разложения К. Вместо комплексов с HCl можно использовать для приготовления р-ров ДМ и другие комплексы (напр., цианидные). Р-р ДМ отделяют от К; последний промывают водой для удаления следов ДМ; эти следы из промывного р-ра поглощают на анионите, который затем сжигают для выделения ДМ. К регенерируют промывкой к-той. В. Шацкий

16123 П. **Способ концентрирования несульфидных металлических руд с помощью пенной флотации.** З и м м е р л и, В и л ь с о н (Process for concentration of nonsulfide metallic minerals by froth flotation. Z i m m e r l e y S t u a r t R., W i l s o n M a r t i n W.) [Kennecott Copper Corp.]. Пат. США 2724500, 22.11.55

Для концентрирования несульфидных минералов тяжелых металлов руду при флотации переводят в пульпу в присутствии активирующего в-ва, имеющего ф-лу: $R - C(=S)NH_2$, где $R = C_nH_{2n+1}$ и $n = 0 \div 4$. И. Зимаков

См. также: Элементарные в-ва: получение Ti 15012, 15070. Кислоты: произ-во HCN 16786

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

16124 П. **Люминесцирующие сульфиды цинка, кадмия и цинк-кадмия.** У о р д (Luminescent zinc, cadmium and zinc-cadmium sulphides. W a r d H a r o l d F.), [General Electric Co.]. Пат. США 2732347, 24.01.56

Применение в качестве плавня фосфатов аммония или фосфатов щел. металлов вместе (или вместо) с хлоридами аммония, хлоридами щел. или щел.-зем. металлов при изготовлении люминофоров на основе сульфидов Zn, Cd или Zn-Cd, позволяет вводить большие кол-ва активатора (до 0,2 вес.% Ag) и получать люминесцентные составы, не изменяющие цвета излучения при изменении т-ры и более устойчивые к потемнению при облучении УФ-светом или катодными лучами. Кол-во фосфата в шихте должно превышать кол-во хлорида (NH_4Cl 2—5% от веса сульфида), но не должно быть >20% из-за трудностей отмывки прокаленного люминофора от плавня. Пример. К 100 *г* ZnS с содержанием хлорида 2÷5 вес.% добавляют 20 *г* $(NH_4)_2HPO_4$, содержащего 0,072 вес.% Ag. Если ZnS не содержит хлоридов, то добавляется 2,5 вес.% хлорида щел. или щел. зем. металла или NH_4Cl. Ag добавляют к $(NH_4)_2HPO_4$ в виде спирт. р-ра $AgNO_3$. После смешения шихту прокаливают в кварцевом тигле в печи при 1000—1150° в течение 30 мин. После охлаждения люминофор промывают водой или р-ром NH_3, фильтруют и сушат. При снижении т-ры прокаливания до 800—850° получают более мягкий продукт. Люминофор имеет синее свечение при возбуждении УФ-светом и катодными лучами. При замене в шихте 50 *г* ZnS на 50 *г* CdS и прокаливании при 800—850° в течение 45 мин. получается люминофор с желтым свечением. При замене всего ZnS на CdS получается люминофор с красным свечением. Б. Гугель

16125 П. **Люминесцентный материал.** К р о г е р, Б о м г а р д (Luminescent substance. K r o g e r

Ferdinand A., Boomgaard Jan van den) [N. V. Philips Gloeilampenfabrieken]. Канад. пат. 512535, 3.05.55

Люминесцентный материал, состоящий из $Ca_3(PO_4)_2$, активированного Tl, имеет кристаллич. решетку, содержащую Al; отношение суммы элементов Ca, Al и Tl, с одной стороны, и P, с другой стороны, находится в пределах 3 : 2; 2,4 : 2; отношение Al и Tl — в пределах 0,5 : 1 и 2 : 1. Н. Ширяева

16126 П. Способ приготовления люминесцентных материалов. Янг (Method of making luminescent materials. Young Andrew H.) [General Electric Co.]. Пат. США 2734872, 14.02.56

Светосоставы на основе сульфидов или селенидов Zn, Cd или Zn-Cd получают при прокаливании окислов Zn или Zn-Cd, смешанных с активаторами, в атмосфере H_2S или H_2Se. Т-ра прокаливания сульфидов Zn$\approx$500°, сульфидов Cd и Zn - Cd$\approx$900°, время прокаливания 1 час. В качестве активаторов применяют Cu, Ag, Mn, As, Bi (которые вводят в виде солей) в конц-ии $\leqslant$1 вес.% (Mn можно вводить в кол-ве $\leqslant$10%) При повышенной конц-ии активатора материал обладает электролюминесцентными свойствами. Для получения ZnS-Mn смешивают 40 *г* ZnO с 20 *мл* насыщ. спирт. р-ра $ZnCl_2$ и 2 *мл* насыщ. р-ра $MnCl_2$. Смесь помещают в сосуд, через который циркулирует H_2S, и нагревают при 500° в течение 1 часа, затем охлаждают; получается люминофор с ярким желтым свечением. Б. Гугель

16127 П. Способ изготовления прозрачного люминесцентного экрана. Янг (Method of making a coated transparent fluorescent screen. Young Andrew H.) [General Electric Co.]. Пат. США 2732312, 24.01.56

На стеклянную подложку в вакууме напыляют галогенид металла или свободный металл, сульфид которого образует необходимый люминофор. Подложку с напыленной пленкой помещают в спец. печь, где она в атмосфере H_2S превращается в сульфид металла. Пример. На стеклянную подложку напыляют в вакууме ZnF_2-Mn до образования пленки толщиной 0,25 μ. Затем подложку помещают в трубчатую печь, где при 500° в атмосфере H_2S происходит превращение ZnF_2-Mn в ZnS-Mn. Полученная пленка достаточно прозрачна, не сходит при промывке в воде и при возбуждении электронным лучом обладает стойкой желтой люминесценцией. В другом случае сплав из 85% Zn, 0,1% Cu и Cd (остальное), полученный сплавлением в атмосфере H_2, напыляют в вакууме на стеклянную подложку до образования полупрозрачной пленки. Затем подложку помещают в трубчатую печь, где при 500° в атмосфере H_2S происходит образование сульфида. Полученная пленка при возбуждении электронным лучом дает желто-оранжевое свечение. Б. Гугель

16128 П. Прозрачный люминесцентный экран. Кусано, Стьюдер (Ecran luminescent transparent. Cusano Dominic A., Studer Frank J.), [Cie Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1046315, 4.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6361 (нем.)]

Прозрачный светящийся экран для катодно-лучевых трубок получают р-цией H_2S или H_2Se с парами Zn, Cd или их соединений, особенно хлоридов, в присутствии активатора таким образом, чтобы продукты р-ции осаждались на поверхности носителя, нагретого до 550—600°. И. Лосева

16129 П. Покрытие электроннолучевых трубок. Каплан (Cathode-ray tube coating. Kaplan Sam H.) [The Rauland Corp.]. Пат. США 2732314, 24.01.56

Нанесение органич. пленки на люминофорный экран электроннолучевой трубки для целей металлизации осуществляют посредством нанесения ее на р-р, из которого проводят осаждение люминофора. После окончания седиментации люминофора в колбе часть р-ра сливают сифонированием или другим способом, на оставшуюся часть наносят пленкообразующий р-р (ПР), не смешивающийся с водой (в значительном избытке по сравнению с необходимым для образования пленки). Уд. вес ПР должен быть меньше уд. веса р-ра. После стояния в течение 1 мин. колбу вращают на 120—180° для слива р-ра, при этом часть ПР остается на экране, а часть сливается. Затем колбу вращают в обратном направлении до вертикального положения нижней части экрана и оставляют на 15 мин., чтобы избыток ПР мог стечь. При этом оболочка будет наклонена от 5 до 40° к горизонтали в зависимости от формы днища. Затем люминофорный слой и пленку медленно сушат воздухом, держа колбу горловиной вниз. В качестве ПР можно применять р-р нитроцеллюлозы (или других производных целлюлозы) и пластификатора в органич. р-рителях. Пример. Готовят 8%-ный р-р нитроцеллюлозы в амилацетате. Этот р-р разбавляют до получения р-ра, содержащего 2,35 *г* нитроцеллюлозы в 100 *мл* р-рителя, состоящего из амилацетата (70%), толуола (8%), *н*-гексилацетата (18%) и окиси мезитила (4%). В качестве пластификатора добавляют на 100 *г* р-рителя 1,53 *г* трифенилфосфата. Полученный ПР можно разбавлять р-рителем того же состава до получения нужной конц-ии. Окончательный ПР вращают несколько часов в шаровой мельнице и фильтруют. Б. Гугель

См. также: Получение кристаллофосфоров 14528. сценция 14535

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

16130 П. Катализаторы (Catalysts) [Grace and Co., W. R.]. Англ. пат. 721236, 5.01.55

SiO_2-MgO-катализатор (К) с содержанием 20—60% MgO готовится р-цией силиката Na (I) или SiO_2-геля с гелеобразной комплексной оксисолью Mg (II) (Mg_2OCl_2) с последующей промывкой и сушкой полученного геля. Можно употреблять I, в котором нейтрализовано 45—85% Na_2O; желательно мол. отношение $SiO_2 : Na_2CO_3$ в I от 0,5 : 1 до 3,4 : 1. II приготовляют смешением MgO с конц. р-ром $MgCl_2$ при контроле набухания и гидратации (регулированием добавления H_2O или регулировкой т-ры), или же порошок MgO нагревают с сухим $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и полученный продукт растворяют в H_2O или р-ре $MgCl_2$. II можно готовить также из других солей Mg: сульфата, нитрата, йодида, бромида, бората, ацетата или формиата. Желательно мол. отношение MgO : Mg-соль от 0,23 : 1 до 5 : 1. Смешанный гель промывают горячей водой и затем р-ром соли Mg для удаления Na^+. Для введения Al_2O_3 в К промывают р-ром Al-соли вместо Mg-соли. Гель перемешивают при 90°, высушивают при 450° и активируют при 1050°. Продукт можно сушить разбрызгиванием. К применяют для крекинга. В. Шацкий

16131 П. Метод приготовления катализаторов кремнезем-окись алюминия (Method of preparing silica-alumina catalysts) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 720031, 15.12.54

SiO_2-Al_2O_3-катализатор (К) готовится смешением гидрозоля Al_2O_3 с pH 3,5—6,5 (лучше 4,6) и гидрозоля SiO_2 с pH 3,5—6,5 в р-ре силиката щел. металла. После отстаивания прозрачного «ультрагеля», и предварительной сушки (или без нее) последний промывают, сушат и прокаливают. К может содержать $\geqslant$ 30—75% Al_2O_3. Активность К можно увеличить погружением высушенного ге-

ля в различные р-ры (NH_4OH, Mg-карбонат, $CaHCO_3$, CH_3COOH, NH_4Cl). К может быть приготовлен в виде сферич. тел подачей «ультрагеля» в виде капель или в распыленном виде в масляную ванну и другими средствами. Подкисление р-ров при образовании геля может производиться к-тами: H_2SO_4, HCl, HCOOH, CH_3COOH и др. Гидрозоль Al_2O_3 также может приготовляться обработкой амальгамы Al 1—2%-ной CH_3COOH или HCOOH. Полученный К (содержание Al_2O_3 32%) возможно применять при 495° для крекинга газойля, содержащего 1,38% S. В. Матвеев

16132 П. Катализаторы кремнезем-окись алюминия (Silica-alumina catalysts) [Grace & Co., W. R.]. Англ. пат. 721237, 5.01.55

Для приготовления SiO_2-Al_2O_3-катализаторов (К) смешивают измельченный полевой шпат (микроклин, ортоклаз или альбит) с избытком 50%-ного р-ра NaOH или KOH, осторожно нагревают досуха, избегая образования твердого спека, и прокаливают при 260—426° в течение 1—3 час. с целью получения в спеке реагирующего с к-тами алюмосиликата. Спек (или остаток от обработки спека водой) обрабатывают H_2SO_4 (можно HCl или HNO_3). Получают гель SiO_2, содержащий Al, аммиаком осаждают Al в этом геле, затем промывают, сушат и активируют материал для получения К. В. Шацкий

16133 П. Метод производства катализатора (Catalyst manufacturing process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 722661, 26.01.55

Zn-Al_2O_3-Mo_2O_5-катализатор (К) для конверсии углеводородов готовится смешением гидрозоля Al_2O_3 с р-ром, содержащим соль Zn и свободным от многовалентных анионов. Затем продукт пропитывают водн. р-ром молибдата NH_4 (I) с образованием геля Mo_2O_5, нанесенного на Zn-Al_2O_3-основу, и сушат. Р-р I можно прибавлять к смеси гидрозоля Al_2O_3 и Zn-р-ра или же вначале получать Zn-Al_2O_3-гель, высушивать его и затем пропитывать р-ром I. Zn-р-р готовят из ацетата или нитрата Zn или путем сорбции Zn на катионите и вымывания его избытком NH_3. Менее пригоден $ZnCl_2$. Р-р I содержит избыток NH_3, эквивалентный присутствующему Zn. Конечный гель можно сушить разбрызгиванием, чтобы получить микросфероидальные частицы К. Кроме вышеупомянутых составных частей, К может содержать соединения Ca и в качестве промоторов калий и Ce. В процессе приготовления К возможно в качестве пептизатора применять пропионовую или винную к-ты. В. Шацкий

16134 П. Производство окисных алюмо-, хромо-, молибденовых катализаторов для реформинга (Production of alumina-chromiamolybdena catalysts for reforming) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Англ. пат. 731638, 8.06.55

Катализатор (К) из окисей Al, Cr и Mo, содержащий $<20\%$ Mo_2O_5, приготовляют пропиткой смешанного геля Al_2O_3 и Cr_2O_3 водн. р-ром соединения Mo и сушкой продукта. Гидрозоль Al_2O_3-Cr_2O_3, содержащий $\geqslant 10$ вес.% твердого в-ва, получают смешением водн. р-ров алюмината Na (приготовленных, напр., нагреванием смеси р-ров соды и гидроокиси Al и стабилизированных добавкой глицерина, крахмала или сахара) и ацетата Cr, причем берутся такие отношения Na : Al и CH_3COO^-:Cr^{3+}, чтобы гидрозоль быстро перешел в гель. (Частицы геля могут быть превращены в куски желаемой формы штамповкой или прессованием). Последний стареет в течение 2—24 час. в контакте с р-ром минер. к-ты или ее NH_4-соли при pH = 8—9,5. Затем гель отмывают от ионов, сушат перегретым паром или горячим воздухом, прокаливают в инертной или восстановительной атмосфере при 260—650° и пропитывают р-ром соединения Mo. Состав медленно нагревают до т-ры $<540°$ в атмосфере O_2. Получают К, содержащий 10—30%) (лучше 20—30%) Cr_2O_3, 50—89% (лучше 58—72%) Al_2O_3 и 1—20% (лучше 8—12%) Mo_2O_5. К показывает улучшенную селективность, активность и стабильность в гидроформинге керосиновых фракций нефти с целью получения продуктов с высшим октановым числом. В. Шацкий

16135 П. Метод приготовления нитрилов (Process for the preparation of nitriles) [Du Pont Nemours and Co.]. Англ. пат. 729013, 27.04.55

В произ-ве нитрилов р-цией (при 400—700°) NO с алкилзамещенным органич. соединением (содержащим не менее одной группы, непосредственно присоединенной к C-атому, который, в свою очередь, связан с другим C-атомом двойной связью) употребляются катализаторы дегидрогенизации (Ag, Fe, Ru, Sn, Pb, Cd, Pt и Pd) в виде металлов, окислов или солей (хромиты, молибдиты или вольфрамиты), нанесенных на активированный уголь, пемзу, кизельгур, фуллерову землю SiO_2, Al_2O_3 и ThO_2. Рекомендуется катализатор —Ag на носителе (древесный уголь, Al_2O_3 или SiO_2). Напр., Al_2O_3 пропитывают водн. р-ром $AgNO_3$, прибавляют р-ры NH_3 и NaOH и затем восстанавливающий р-р, содержащий тростниковый сахар, этиловый спирт и HNO_3. Или же пропитывают основу р-ром $Ag(NH_3)_3OH$ и восстанавливают термически при т-ре р-ции. В. Шацкий

16136 П. Платиновые или палладиевые катализаторы (Platinium or palladium catalysts.) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 163254, 23.06.55

Pt-или Pd-катализаторы получают пропиткой сухой активированной Al_2O_3 р-ром галогенидов Pt или Pd. Полученную пасту обрабатывают H_2S (газ) до осаждения металла на Al_2O_3, сушат, прокаливают и восстанавливают H_2. Ю. Голынец

16137 П. Производство сфероидальной окиси алюминия (Manufacture of spheroidal alumina) [Universal Oil Products Co.]. Англ. пат. 739396, 26.10.55

Частицы сфероидальной Al_2O_3 (I) получают из золя I содержащего ионы Al и Cl, путем образования из этого золя сфер гидрогеля (СГ) и старения СГ в щел. среде (безводн. NH_3 или алкиламины: CH_3NH_2, диметиланилин, $C_2H_5NH_2$), содержащей $\geqslant 1$ (лучше $\geqslant 1,5$) эквивалента основания на эквивалент Cl^- в этом золе. Начальное старение СГ можно проводить в углеводородных маслах, напр., в очищ. масле, содержащем тяжелые парафины, при 50—105° в течение 4 час. (лучше 10 час.). Затем масло удаляют и старение завершается в щел. агенте в форме газа или жидкости или же в водн. или углеводородном р-ре при 50—105° (лучше 88—99°) в течение 10 час. В неводную среду, содержащую СГ, можно вводить щел. агент постепенно при перемешивания (или без перемешивания) массы прямотоком или противотоком с катализатором. После старения СГ промываются $\geqslant 2$ час. при 50—105° водн. р-ром, содержащим $\geqslant 0,01\%$ (лучше 0,02%) основания (NH_3), или же через СГ перколируют этот р-р при 50—105° в течение $\geqslant 10$ час. После промывки СГ сушат при 93—315° в течение $\geqslant 2$—24 час. и, если надо, прокаливают при 425—760° в течение $\geqslant 2$—12 час. Сферич. частицы могут также получаться другим методом при обработке Al в водн. р-ре $AlCl_3$ водой с образованием смеси, содержащей $Al(OH)_3$ 15—35 вес % в пересчете на Al_2O_3, которую смешивают с 15—40%-ным р-ром гексаметилентетрамина при т-ре ниже т-ры желатинизации. При этом объемное отношение р-ра гексаметилентетрамина к р-ру Al_2O_3-смеси берут от 3 : 1 до 1 : 1,5. Полученную массу пропускают (при т-ре ниже т-ры желатинизации) в виде капель в масляную баню с т-рой 50—105°, в которой капли остаются пока не образуются сфероидальные частицы, которые подвергаются старению и дальнейшей обработке выше-

описанным методом. Готовый продукт применяется для приготовления катализаторов, содержащих 0,01 — 1 вес.% Pt, 0,1—8% галогенов и 5—40% Cr, Mo и (или) V. В. Матвеев

16138 П. Получение металлических порошков и окислов металлов в мелкораздробленном состоянии. Леше (Procédé d'obtention d'oxydes métalliques et des métaux correspondants à l'état finement divisé. Lecher J.). Франц. пат. 1052510, 25. 01. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5173 (нем.)]

Металлич. порошки и окислы металлов в мелкораздробленном состоянии получают обработкой этих материалов водяным паром в ванне с расплавленным металлом (напр., с Zn), причем получаются частички, состоящие из Zn, покрытого окисной пленкой. Полученная смесь подвергается растиранию в потоке газа при одновременном воздействии ультразвука с частотой 5000—25 000 колебаний в 1 сек. Частички металла и окисла разделяются с помощью соответствующих операций, напр. просеивания. Я. Лапин

16139 П. Получение силикагеля. Икэно, Кадзи (珪酸ゲルの製造法. 池野亮當, 梶敬治), 株式會社多木製肥所, Kabushiki Kaisha Taki Seihisho]. Япон. пат. 6564, 15. 10. 54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2935 (англ.)]

Газы, выделяющиеся при произ-ве суперфосфата и содержащие SiF_4, растворяют в воде; получают суспензию 15° Bé (10 *кг*), содержащую HF и гель SiO_2 (I). Суспензию фильтруют для отделения H_2SiF_6 14° Bé (6 *кг*) от I, содержащего (в %); SiO_2 9,5, H_2SiF_6 9,2 и H_2O 81,3. I обрабатывают при 130° NH_3-газом (0,1 *кг*), конденсируют пары и получают р-р (3 *л*), содержащий NH_4F 0,08 *кг*; остаток 0,42 *кг* содержит (в %): SiO_2 92, NH_4F 0,2 и H_2O 7,8. Г. Рабинович

16140 П. Получение силикагеля. Симада, Одзава, Сарака (硅酸ゲルの製法, 島田羣吉, 大澤房造, 佐良木直海), 鹽野義製薬株式會社. Shionogi Seiyaku Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6563, 15.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2935 (англ.)]

Р-р 100 *мл* 1 *M* силиката Na нагревают для растворения 30 *г* Na_2SO_4 или 15 *г* K_2SO_4. Затем к р-ру приливают по каплям 50 *мл* 2 н. H_2SO_4, Осадок отфильтровывают, сушат и получают гель SiO_2, который легко измельчается в порошок и состоит из одинаковых по размеру мелких частиц. Г. Рабинович

См. также: Приготовление Ni-катализаторов 14815, 14816; катализатор реформинга 16725

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

16141. Удобрения. Венкатачалам, Марнакуландай (Fertfilizers. Venkatachalam S., Mariakulandai A.), Madras Agric. J., 1956, 43, № 6, 234—238 (англ.)

Обзор. Произ-во и потребление удобрений (У) в Индии. Новые типы и новая техника применения У. Смеси У с пестицидами. Е. Бруцкус

16142. Успехи исследований в области отечественной химической промышленности и дальнейшие задачи развития промышленности искусственных удобрений. Балла (A hazai vegyipari kutatás eredményei és további feladatai a mütrágyaipar fejlesztésében. Balla Béla), Magyar tud. akad. kém tud. oszt. közl., 1954, 5, №1-2, 137—154, hozzasz. 155—156 (венг.)

16143. Производство сульфата аммония из отходов газовых заводов.— («Metro» sulphate of ammonia.—) Fertil. and Feed. Stuffs J., 1956, 45, № 6, 243—244, 247—248 (англ.)

Описаны новые установки з-да бывшей компании South Metropolitan Gas Co., Лондон, для произ-ва 44 000 *т/год* 77%-ной H_2SO_4 по способу Кашкарова и 30 000 *т/год* $(NH_4)_2SO_4$. В качестве сырья используются отработанная газоочистительная масса, газовая вода с данного з-да и конц. NH_3-вода с других з-дов компании. Г. Рабинович

16144. Зависимость между растворимостью фосфорной кислоты кольского апатита, величиной его частиц и возможностью непосредственного применения апатита в сельском хозяйстве. Шик, Шик-Хунвёльди (A kolaapatit nyersfoszfát foszforsav oldékonyságának összefüggése a szemcsék atmérőjéve és közvetlen mezögazdasági felhasználásával. Sík Károly, Síkné Hunvölgyi Emília), Országos, mezögazd. minöségvizsg. int.évk., 1952—1953 (1954) 2, 75—82 (венг.; рез. русс., нем.)

Исследована растворимость в 2%-ной лимонной к-те фракций кольского апатита, полученных отмучиванием и воздушной сепарацией. Лучшие и более экономичные результаты можно получить в последнем случае: фракция с размером частиц $< 0{,}025$ *мм*, составляющая 12—14% исходного апатита, имеет растворимость $> 5\%$. Эту фракцию можно использовать в с. х. для смешения с навозом и для непосредственного внесения в кислые почвы. Е. Бруцкус

16145. Условия получения и свойства некоторых фосфатов железа. К вопросу о фиксации фосфата в почве. Шеффер, Шульц (Darstellungsbedingungen und Eigenschaften einiger Eisenphosphate. Ein Beitrag zur Phosphatfestlegung im Boden. Scheffer F., Schulz H.-G.), Z. Pflanzenernähr., Düng, Bodenkunde, 1955, 70, № 2, 141—164 (нем.)

Гидротермическим синтезом при 180—280° получены $KFe_2(HPO_4)_2PO_4$, $K_3Fe_5(PO_4)_6 \cdot H_2O$, $K_3Fe_4(OH)_3 \cdot (PO_4)_4 \cdot 3H_2O$, соединения состава 1,35—1,17 $Fe_2O_3 \cdot 1P_2O_5 \cdot$ 1,0—1,46 H_2O [основная р-ция $4FePO_4 + 3H_2O \rightarrow Fe_4(OH)_3(PO_4)_3 + H_3PO_4$), соединения состава 1,33—1,24 $Fe_2O_3 \cdot 1\ P_2O_5 \cdot$ 1,32—1,54 H_2O [основная р-ция $3FePO_4 + FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_4(OH)_3(PO_4)_3 + 3HCl$] и 5 $Fe_2O_3 \cdot 4\ P_2O_5 \cdot$ 4,6—5,8 H_2O [основная р-ция как для предыдущих соединений, но с добавлением KCl]. Окисление Fe^{2+} в присутствии фосфата с одновременным слабым подщелачиванием среды дает через несколько месяцев труднорастворимые конечные продукты, которые хотя и содержат еще Fe (II), но очень стойки против дальнейшего окисления. Из р-ров комплексной соли Fe и фосфата K при различных pH получены хорошо кристаллизующиеся комплексные Fe (II)-соли, а также кристаллич. основные щел. Fe (III)-фосфаты. Обсуждаются возможности хим. фиксации фосфатов в почве железом, не связанным с силикатами. Библ. 62 назв. Е. Бруцкус

16146. Исследования по переработке монацитового песка. I. Отделение фосфатов. Наир, Мусатх (Studies on monazite sand. I. Separation of the phosphatic content. Nair R. V., Moosath S. S.), Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, 1955, A4, № 1, 63—68 (англ.)

Разработан способ экстракции H_3PO_4 из монацитового песка. Этот песок (100 *г*) разлагают конц. H_2SO_4 (200 *г*) при перемешивании и нагревании до 200—250° в течение 4 час., смешивают с безводн. Na_2SO_4 (36 *г*), через 24 часа добавляют воду (500 *мл*), перемешивают и фильтруют под вакуумом. Осадок содержит большую часть редких земель и Th в виде их двойных солей с Na_2SO_4. Фильтрат содержит H_3PO_4, остаток H_2SO_4 и некоторое кол-во Th, после выделения которого может быть использован для произ-ва удобрений. Е. Бруцкус

16147. Полузаводские опыты гранулирования высокопроцентных удобрений. Хигнетт (Pilot plants studies of granulation of high analysis fertilizers.

Hignett T. P.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 3, 34—36, 141, 143 (англ.)

Гранулированные смешанные удобрения получали из простого и двойного суперфосфатов, безводн. NH_3 и р-ров $NH_4NO_3 + NH_3$, KCl, H_2SO_4, H_3PO_4 и другого сырья на установке производительностью ~ 3 *т/час*, состоявшей из аммонизатора TVA диам. 0,9 *м*, длиной 0,9 *м*, гранулятора диам. 0,6 *м*, длиной 2 *м*, холодильника (или сушилки) диам. 0,9 *м*, длиной 7,2 *м*. Гранулирование зависит главным образом от состава компонентов смеси, определяющего теплоту р-ции и кол-во растворимых солей в смеси. Лучшие результаты получаются, если смесь «гранулируется сама», т. е. с миним. регулированием т-ры и влажности. Кроме того, гранулирование зависит от конструкции аммонизатора, регулирования т-ры в нем и тепловых потерь, физ. свойств суперфосфата и т-ры смеси, ввиду чего на каждой установке необходимо экспериментально определять оптимальный состав компонентов. Т-ру в аммонизаторе регулировали вдуванием воздуха над слоем смеси, возвратом охлажд. мелочи, добавкой воды или пара или кол-вом подаваемой к-ты. Подробно освещены результаты опытов по получению гранулированного удобрения 5-20-20. Е. Бруцкус

16148. Удобрения для выращивания растений без почвы. Дуглас (The hydroponics market for Chemical products. Douglas J. W. E. H. Sholto), Chem. Prod., 1956, **19**, №6, 227—230 (англ.)

Описано приготовление и приведены составы смешанных удобрений, содержащих $(NH_4)_2SO_4$ и (или) $NaNO_3$ и $Ca(NO_3)_2$, суперфосфат или $NH_4H_2PO_4$, K_2SO_4, $MgSO_4$ и микроудобрения—сульфаты Fe и Mn, H_3BO_3 и следы других элементов. Эти смешанные удобрения применяются в садоводстве, огородничестве и в домашних условиях для выращивания растений без почвы — на гравии, песке, шлаке и п., а также для выращивания водорослей. Г. Рабинович

16149 П. Сульфат аммония (Ammonium sulphate) [Koppers Co. Inc]. Австрал. пат. 166971, 1.03.56.

Способ поглощения NH_3 из газа орошением разб. р-ром H_2SO_4, насыщ. $(NH_4)_2SO_4$ (I), с последующей кристаллизацией I из р-ра при соприкосновении с массой кристаллов I отличается тем, что степень насыщения р-ра после абсорбции регулируют в основном его т-рой так, чтобы точка росы газа не повышалась при соприкосновении газа с р-ром. Г. Рабинович

16150. П. Разложение природного фосфата. Колдуэлл, Абелес, Никкель, Геттингер (Digestion of phosphate rock. Caldwell P., Abeles J. C., Nickel J. B., Gettinger C. E.) [Smith-Douglass Co., Inc.]. Англ. пат. 727770, 6.04.55

Природный фосфат разлагают HNO_3, к водн. фазе добавляют KCl, NaCl или Na_2SO_4 в кол-ве а) большем или эквивалентном содержанию $Ca(NO_3)_2$ и б) необходимом для осаждения соединений F в виде кремнефторида, а затем нейтрализуют водн. фазу аммиаком для осаждения $Ca_3(PO_4)_2$. Осадки можно отделять: нерастворимый остаток — после разложения к-той, кремнефториды — после добавления соли щел. металла (для получения кормового продукта) или вместе с $Ca_3(PO_4)_2$ (при применении продукта в качестве удобрения). Маточный р-р после отделения $Ca_3(PO_4)_2$ можно концентрировать, и полученные NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$, $NaNO_3$ или KNO_3 добавлять к $Ca_3(PO_4)_3$ с получением полных удобрений. Пример. Природный фосфат, измельченный до размера 80% < 0,15 *мм*, разлагали 35%-ной HNO_3 при перемешивании до окончания выделения газа, причем т-ра повысилась до 40°; остаток отфильтровали и добавили к фосфату при следующей экстракции. К р-ру добавили насыщ. при 100° р-р KCl, и полученный осадок K_2SiF_6 отфильтровали. Затем к р-ру добавили NH_3 до pH 7 и отделили осадок фосфата Ca, который без промывки высушили при 100°. Он содержал (в %): P_2O_5 общей 20, усвояемой 19,5, N 5, K_2O 8 и H_2O 20. Часть H_2O удалили при более высокой т-ре. При концентрировании фильтрата выпариванием выделились KNO_3 и NH_4Cl, которые были добавлены у $Ca_3(PO_4)_2$, а маточный р-р, содержащий избыток KCl, применили для растворения свежего KCl. Е. Бруцкус

16151 П. Аммонизация суперфосфата. Нилсон (Ammoniation of superphosphate. Nielsson Francis T.) [Tennessee Valley Authority]. Пат. США 2729554, 3.01.56

Суперфосфат простой или двойной или его смесь с другими удобрениями непрерывно подают в наклонный вращающийся барабан (Б), имеющий с обоих концов подпорные кольца, создающие в Б слой удобрений глубиной ≈ 0,25—0,4 его диаметра. Б вращается со скоростью, обеспечивающей наклон поверхности слоя к горизонту в 30—45°. NH_3 безводн., NH_3-воду или аммонизирующий р-р подают ниже поверхности слоя по всей длине Б, причем в средней части Б подают больше, чем по концам. Для удаления выделяющихся водяных паров над поверхностью материала просасывают воздух с помощью вентилятора. Для охлаждения материала при применении безводн. NH_3 над слоем разбрызгивают небольшое кол-во воды. В Б можно подавать также H_2SO_4 или H_3PO_4. Продукт получается в гранулированном виде с большей степенью аммонизации, с меньшей потерей NH_3 и меньшей ретроградацией P_2O_5 в неусвояемую форму, чем во вращающемся смесителе периодич. действия. Приведены схемы аппаратуры. Е. Бруцкус

16152 П. Способ получения фосфатных продуктов. Ле-Барон (Prosess for producing phosphate material. le Baron Ira M.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2709649, 31.05.55

Природный фосфат измельчают до размера частиц <0,075 *мм* (48—80%), обрабатывают его 50—70%-ной H_2SO_4, выщелачивают растворимые фосфаты из кислой смеси, отделяют от р-ра I нерастворимый остаток и разделяют его на фракции размером <0,105—0,058 и >0,105—0,058 *мм*. Последнюю фракцию обрабатывают крепкой H_2SO_4 и присоединяют р-р II к смеси природного фосфата и H_2SO_4, полученной в начале процесса. Из р-ра I получают фосфаты в твердом виде. Е. Брукцкус

16153 П. Удобрения (Fertilizers) [Rohm & Haas Ges.]. Англ. пат. 733269, 6. 07. 55

Патентуется удобрение, состоящее из смеси полимера HCN с одним или несколькими совместимыми с ним в-вами, улучшающими структуру почвы, или удобрениями, содержащими K, Ca, фосфаты или микроэлементы. Примеры. Смеси полимера HCN с основным шлаком, с Ca-NH_4-нитратом, известью и двойным суперфосфатом и с каинитом. Для кондиционирования можно добавить, напр., песок. Е. Бруцкус

См. также: Осадки сточных вод для удобрения 16541. Удобрения из атмосферы 15179. Хим. и биологич. методы определения Cu в почве 15739. Определение растворимого фосфора в почве 15821. Анализ почвы 15856

ПЕСТИЦИДЫ

Редактор *Ю. А. Баскаков*

16154. Международный конгресс по борьбе с вредителями (10—13 мая 1956 г., Хельмштедт). Небил и (I. Internationaler Kongreß der Schädlingsbekämpfer 10—13 Mai 1956 in Helmstedt. Nebily Karl), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 8, 265—266 (нем.)

16155. **Литература по токсикологии пестицидов. Смит** (The literature of pesticide toxicology. Smyth Henry F. Jr), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 7, 644—646 (англ.)

Перечислены важнейшие реферативные и оригинальные научные журналы и ежегодники, в которых публикуются данные по токсикологии пестицидов.

Ю. Баскаков

16156. **О дозировках антикоагулянтов, рекомендованных для борьбы с крысами. Линк, Росс, Мак-Алиндин, Спенсер** (Are recommended dosages for Norway rat control too high? Link Karl P., Ross Ward, McAlindin David P., Spencer H. Jack), Pest Control, 1956, 24, № 8, 22, 24, 27, 28, 50 (англ.)

Для борьбы с обыкновенными крысами (ОК) *Rattus norvegicus* официально рекомендованы приманки, содержащие 0,025% антикоагулянтов, которые активны также в борьбе с другими видами крыс и с мышами. Для ОК смертельны вдвое меньшие дозировки активного начала приманок. Ю. Баскаков

16157. **Новые ядохимикаты. Гар К.,** Защита растений от вредителей и болезней, 1956, № 1, 52—53

Описаны инсектицидные или фунгицидные свойства и способы применения меркаптофоса, октаметила, хлортена, эфирсульфоната, карбофоса, 50%-ной пасты-эмульсии ДДТ, меркурана, трихлорфенолята Cu, обогащенного ГХЦГ, и гексахлорбензола. Готовятся к испытаниям метилэтилтиофос, М-74, хлориндан, ТМТД, динитророданбензол и др. препараты. З. Нудельман

16158. **Современные синтетические инсектициды. Рамос-Эскудеро** (El insecto, còmplice de la enfermedad. Los incseticidas sintèticos modernos Ramos Escudero Angel), An. Real acad. farmac., 1956, 22, № 2, 153—158 (исп.)

16159. **К вопросу о защите лекарственных растений и о применении химических средств для этой цели. Блатный, Брейха** (Poznámky ke zdravotnímu stavu léčivých rostlin a použítí chemických přípravků k jejich ochraně. Blattný Ctibor, Brejcha Vladimír), Českosl. farmac., 1956, 5, № 2, 105—108 (чеш.)

16160. **Обзор новых инсектицидов и аналитических методов их исследования. Миличевич** (Pregled novijih insekticida i analitickih metoda za njihovo odredjivanje. Milićević B.), Tehnika, 1956, 11, № 1, 101—104 (серб.)

Дан обзор свойств и методов определения фосфорорганич. инсектицидов: ГЭТФ, ТЭПФ—бесцветная жидкость, гигроскопич., растворимая в воде; сульфо-ТЭПФ (тетраэтилдитиопирофосфат) — устойчив к воде и к щелочам, т. кип. 136°/2 *мм*; шрадан — бесцветное масло, полностью растворимое в воде, C_6H_6, $(C_6H_3)_2CO$, т. кип. 140°/2 *мм*; паратион — темно-красная маслянистая жидкость, запах напоминает белый лук, т. кип. 160°/1 *мм*; хлортион; деметон (O,O-диэтил-O-(2-этилмеркапто) тиофосфат — легкоподвижное масло с характерным запахом, хорошо растворимо в $(CH_3)_2CO$, C_6H_6 и т. д.; малатион — темно-желтая жидкость, т. кип. 156—157° /0,7 *мм*; мало растворим в воде, хорошо — в органич. р-рителях. Диазинон — растворимость в воде при 20° 0,004%, растворим в органич. р-рителях. К менее исследованным относятся потазан (4-метил-7-оксикумариновый эфир диэтокситиофосфорной к-ты), ЭПН (этил-*n*-нитрофенилтионобензолфосфонат), димефокс (*бис*-диметиламид фторфосфорной к-ты), мирафокс (изопестокс, *бис*-моноизопропиламид фторфосфорной к-ты). А. Слонимская

16161. **Производство дихлордифенилтрихлорэтана в Аргентине. Юнгман** (Fabricacion de diclorodifeniltricloroetano en la Republica Argentina. Ljungmann Carlos A.), Industria y quimica, 1955, 17, № 6, 341—343 (исп.)

16162. **Специальная ароматическая фракция, содержащаяся в нефтях, как растворитель для сельскохозяйственных ядохимикатов. Нелсон, Фьеро** (A selected aromatic fràction naturally occurring in petroleum as a pesticide solvent. Nelson Franklin C., Fiero George W.), J. Agric. and Food Chem., 1954, 2, № 14, 735—737 (англ.)

16163. **Концентрирование экстракта пиретрума. Риус, Хисперт** (Concentracion de un extracto de pelitre. Ríus A., Gispert M.), An. Real soc. española fis. y quím., 1953, 49 (B), № 9-10, 623—632 (исп.)

Для получения концентрированного экстракта пиретрума(I) из продажного препарата, его растворяют в CH_3OH, фильтруют от битуминозных примесей, фильтрат извлекают петр. эфиром и из последнего противоточной экстракцией 90%-ным водн. CH_3OH извлекают I. Экстрактупаривают, остаток растворяют в CH_3OH, фильтруют и фильтрат многократно экстрагируют петр. эфиром. После удаления последнего получают концентрат I (87,92%) в виде желтого масла. Токсикологич. опыты, проведенные с каолином, пропитанным этим экстрактом, показали несколько большую токсичность этого препарата, чем порошка цветов с той же конц-ней I.

П. Песин

16164. **Изыскания невзрывоопасных смесей растворителей для применения в аэрозольных генераторах. Йоманс** (Tests to develop nonexplosive mixtures of solvents in formulations for use in aerosol generators. Yeomans A. H.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 3, 415—416 (англ.)

Испытаны смеси тетрахлорэтилена (I), подавляющего горение, с легко горючими р-рителями: паназол AN-1, паназол AN-3, сольвессо-100, сольвессо-150, вельзикол AR-50G, совацид 544, тяжелый ароматич. р-ритель (нафта) 132, дезодорированный АРСО 467 и МЕК. Т-ра воспламенения этих в-в колеблется в пределах 64—105°. В некоторых случаях прибавляли масло SAE-50, содержащее 10% ДДТ и 2% линдана. Испытания проводили в спец. приборе, где смеси передаются по медной трубке диам. ~6 *мм*, в закрытую камеру, где помещена железная пластинка, нагретая до 455°. Аэрозоль (А) считался невзрывоопасным, если 200 *мл* смеси не взрывались в течение 10 мин. А, содержащие 15—27,7 вес. % горючих в-в, не взрывают. Добавка I не изменяет токсичности и снижает стоимость А.

К. Швецова-Шиловская

16165. **Изучение механизма синергического действия инсектицидов. IV. Исследование теории образования свободного молекулярного комплекса. Мацубара** (殺虫剤に於ける共力作用機構に關する研究．第 4 報．Loose Molecular Complex 生成説の檢討。松原弘道）, 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control., 1956, 21, № 2, 33—36 (япон.; рез. англ.)

Для проверки теории Пейджа и Блекита (Page, Blackith, Ann. Appl. Biol., 1949 36, 244), утверждающих, что пиретрины (I) образуют с синергистами свободный молекулярный комплекс в отношении 1 : 1, исследована токсичность различных смесей I с эвгенолом (II) на личинках *Culex pipiens* var. *pallens* Coqui. Токсичность сильно возрастает по прямой при изменении соотношения I : II от 0,7 : 1 до 4 : 1; возрастание значительно замедляется при увеличении соотношения до 8 : 1 и затем падает при дальнейшем увеличении до 17 : 1. Исходя из этих данных нельзя объяснить предел токсичности, который наблюдали указанные авторы. Сообщение III см РЖХим, 1956, 55084. К. Швецова-Шиловская

16166. **Изучение химического строения и инсектицидной активности. XI. Получение и свойства 1,2-дифенилциклопропанов. Хамада. XII. Получение**

и токсичность *о, п* и *м, п*,-ДДТ. Хамада, Нагасава (1.2-Diphenylcy-clopropane 類の合成とその性質. 2. 化學構造と殺虫力に關する研究. 第 11 報. 浜田昌之. o,p 及び m, p′-ДДТ の合成とその毒性.化學構造と殺虫力に關する研究.第12報. 浜田昌之,長澤純夫),防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect. Control, 1956, **21**, № 1, 22—28; № 2, 50—53 (япон.; рез. англ.)

XI. С целью изучения зависимости между хим. строением и инсектицидной активностью получены 1,2-дифенилциклопропан (I) и его аналоги. Синтез соединений осуществлен по методу Кижнера пиролизом при 200° 3,5-диарил-Δ^2-пиразолинов, которые получены из *транс*-бензальацетофенонов и гидразингидрата. Синтезированы следующие в-ва (указаны т-ра плавления и выход в %): *транс*-бензальацетофенон (**II**) (58—59, 84,9), *транс-п, п*¹-дихлор (**III**) (156—157; 72), *транс-п, п′*-диметокси (**IV**) (101—101,5; 2,2)-бензальацетофеноны, β-стирил-*п*-метоксиацетофенон (**V**) (94,5—95; 64,1), 3,5-дифенил (**VI**) (84—85,4 *г* из 4,8 *г* **II**), 3,5-*бис*-(*п*-хлорфенил) (**VII**) (95—97,2 *г* из 13 *г* **III**), 3,5-*бис*-(*п*-метоксифенил) (**VIII**) (88—90, 1,5 *г* из 1,2 *г* **IV**),3-*п*-метоксифенил-5-стирил (**IX**) (85—87, 2 *г* из 5 *г* **V**), 1-ацетил-3,5-*бис*-(*п*-хлорфенил) (108—109;68),1-ацетил-3-метокси-5-стирил-(92—93;69)-Δ^2-пиразолины, *транс*-1,2-дифенил (**X**) (151—154/12 *мм*, 3 *г* из 8 *г* **VI**), *транс*-1,2-*бис*-(*п*-хлорфенил) (**XI**) (83—83,5, 3,1 *г* из 5 *г* **VII**), *транс*-1,2-*бис*-(*п*-метоксифенил) (70,5—71, 0,4 *г* из 1,0 *г* **VIII**), *транс*-1-*п*-метоксифенил-2-стирил-(70—71, 0,9 *г* из 2,5 *г* **IX**)-циклопропаноны. Приведены УФ и ИК-спектры поглощения 1,2-диарилциклопропанов. X и **IX** оказались идентичными *транс*-1,2-дифенил- и *транс*-1,2-*бис*-(*п*-хлорфенил)-циклопропанонам, синтезированным ранее (РЖХим, 1956, 62138, часть X). Отсюда сделан вывод, что все 1,2-диарилциклопропаны, полученные по методу Кижнера, являются *транс*-изомерами.
Ю. Баскаков

XII. Из *о*- или *м*-хлорбензальдегида с $CHCl_3$ в присутствии КОН или *о*-или *м*-хлорбромбензола с Mg и хлоралем образуется *о*- или *м*-хлорфенилтрихлорметилкарбинол (**I**). Конденсация **I** с хлорбензолом в присутствии H_2SO_4 дает *о, п′*- или *м, п′*- ДДТ. Дегидрохлорирование ДДТ спирт. р-ром КОН или NaOH дает соответствующие этилены (**II**), при окислении которых CrO_3 образуются дихлорбензофеноны. При кипячении ДДТ или **II** с КОН в смеси диэтиленгликоля и H_2O при 135—140° образуется дифенилуксусная к-та. Проведено сравнение токсичности *п, п′*-, *о,п′*- и *м, п′*-ДДТ. Испытания проводились в керосиновом р-ре на женских особях *Musca domestica vicina* Macq. *о, п′*-изомер в 3, а *м, п′*- в 2,5 раза менее токсичны, чем *п, п′*-ДДТ.
К. Швецова-Шиловская

16167. Новые простые средства, предохраняющие от моли. —(Nya och enkla malsäkringsmetoder.—), Text. och konfekt., 1956, **13**, № 3, 31 (швед.)

Из хлорорганич. инсектицидов наиболее активен против личинок моли дильдрин в виде эмульсии.
З. Нудельман

16168. Дильдрин в гранулированном виде как средство борьбы с личинками комаров. II. Результаты опытов, проведенных в природных прудах. Уэбб (Dieldrin in granulated form as a mosguito larvicide. II. Results of trials carried out in natural pools Webbe G.), Ann. Trop. Med. and Parasitol., 1955, **49**, № 4, 356—361 (англ.)

Проведены испытания 1%-ного дильдрина в виде гранул в природных прудах восточного побережья Африки в дозировке 500 *г/га*. Установлено значительное уменьшение кол-ва личинок после 1-й обработки и почти полное их исчезновение после 2-й. Часть I см. РЖХим, 1956, 72286.
Л. Вольфсон

16169. О микрохимическом установлении внутриклеточного расщепления системного инсектицида. Модельный опыт с *бис*-диметиламидом фторфосфорной кислоты. Реккендорфер (Über den mikrochemischen Nachweis des intrazellulären Abbaues systemischer Insektizide. Modellversuch mit Fluorphosphorsäure -di-dimethylamid. Reckendorfer Paul), Pflanzenshutzberichte, 1956, **16**, № 10-12, 146—158 (нем.; рез. англ.)

Микрохимическими методами показано, что *бис*-диметиламид фторфосфорной к-ты, инфильтрованный в растения бобов, претерпевает внутриклеточное расщепление, ведущее к образованию CaF_2. См. также РЖХимБх, 1956, 6628.
К. Бокарев

16170. Новые высокоэффективные препараты для защиты хлопчатника от паутинного клещика. Дикман И., Иванский Н. (Памбыты һәрумчәк кәнәсиндән горуманг учун ени препаратлар. Дикман И., Иванский К.) Азәрб. сосялист кәнд тәсәрруфаты, 1956, № 6, 48—51 (азерб.); Соц. с. х. Азербайджана, 1956, № 6, 46—49

Изучено действие 50-%ного меркаптофоса (I) против паутинного клещика на хлопчатнике. Эффективность I при дозах 0,5, 0,75, 1 *кг/га* достигает 97—99%, продолжительность действия 23—27 дней. Повторное опрыскивание через 12—15 дней или увеличение дозы I мало сказывается на эффективность, но удлиняет срок действия.
И. Мильштейн

16171. Дальнейшее изучение овицидной активности паратиона против яиц персикового минирующего короеда. Смит (Further studies on the ovicidal action of parathion to eggs of the peach tree borer. Smith E. H.), J. Econ Entomol., 1955, **48**, № 6, 727—731 (англ.)

Смачивающийся порошок и эмульсия паратиона (I) испытаны в лабор. условиях на яйцах персикового минирующего короеда. Изучен процесс дыхания яиц. обработанных I, в сравнении с необработанными. Для обработанных I яиц установлен нормальный процесс дыхания в течение первых 7 дней, после чего наступает сильное угнетение норм дыхания, которое продолжается до выхода личинок из яиц. Наибольшая чувствительность к I отмечена для ранней стадии эмбрионального развития. Механизм действия I осуществляется за счет высокой степени проницаемости яда в молодые яйца. Снижение норм дыхания объясняется вторичным действием отравления.
Е. Андреева

16172. Физиологическое действие аллетрина на насекомых. Найду, Захир (Physiological action of allethrin on insects. Naidu M. B., Zaheer S. Husain), Indian J. Entomol., 1956, **18**, № 1, 57—62 (англ.)

Действие аллетрина на черного таракана *Periplaneta americana* вызывает освобождение ацетилхолина в нейро-мускульных узлах. Атропин снимает этот эффект.
З. Нудельман

16173. Биологические испытания и борьба с мухами, устойчивыми к инсектицидам. Часть II. Исследование устойчивых разновидностей *Musca domestica*, выведенных на мусорных свалках. Часть III. Борьба с мухами, устойчивыми к ДДТ, с помощью фосфорорганических инсектицидов. Маршалл (The bioassay and control of insecticideresistant flies. Part II. The investigation and bioassay of a resistant strain of *Musca domestica* breeding on a refuse tip. Part III. The control of DDT-resistant flies with organophosphorus insecticides. Marshall D. R. K.), Roy. Soc. Promot. Health J., 1955, **75**, № 8, 633—639, №9, 741—744 (англ).

Часть II. Две исследованные разновидности мух *M. domestica* и мух *Calliphora erythrocephala* Mg., выведенные на специальных свалках, проявили большую устойчивость к ДДТ, чем это ожидалось, если исходить из работ других исследователей.

Часть III. Мухи с различной степенью устойчивости к ДДТ (до 300 раз превышающую нормальную) практи-

чески одинаково чувствительны к диазинону (I). Для устойчивых мух определена сравнительная токсичность 1, паратиона и малатиона (LC_{10} 0,8, 0,0125 и 6,4% соответственно). Часть I см. РЖХим, 1956, 16644.
Ю. Фадеев

16174. Пропитка джутовых мешков инсектицидами для защиты пищевых продуктов при хранении. II. Эффективность линдана. Пингале (Impregnation of jute bag containers with insecticides for protecting stored foodstuffs. II. Efficiency of lindane., Pingale S. V.), Indian J. Entomol., 1955, **17**, part. **III**, 295—306 (англ.)

Пропитка джутовых мешков линданом, содержащим синергисты, в дозе 0,16 *г/м²* обеспечивает защиту зерна от обычных вредителей в течение 8—10 месяцев. Применяемые конц-ии инсектицида не загрязняют зерна. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 34966. К. Бокарев

16175. Новые препараты для борьбы с тлей. Рогова Т. И., Сад и огород 1956, № 6, 61

Описано применение хлортена, хлориндана и новых препаратов ДДТ. З. Нудельман

16176. Биология и методы борьбы с майскими жуками в сахарном тростнике в Танганьика. Джепсон (The biology and control of the sugar-cane chafer beetles in Tanganyika. Jepson W. F.), Bull. Entomol Res., 1956, **47**, № 2, 377—397 (англ.)

Для борьбы с майскими жуками *Cochliotis melolonthoides* рекомендовано внесение в рядки при посадке сахарного тростника (СТ) дуста ГХЦГ (2,5% γ) в кол-ве 1,5 *кг* на 100 *м*. Продолжаются работы по изучению поверхностного применения с этой целью ГХЦГ и альдрина. Обсуждаются биологич. методы борьбы с жуками в посадках СТ. Ю. Баскаков

16177. Химическая борьба с *Lygus* spp. (hemiptera: Miridae) в персиковых садах Британской Колумбии. Провербс (Chemical control of *Lygus* spp. (hemiptera Miridae) in British Columbia peach orchards Proverbs M. D.), Proc Entomol. Soc. Brit., Columbia, 1956, **52**, 22—26 (англ.).

Опрыскивание персиковых деревьев препаратами ДДТ значительно уменьшает повреждение плодов *Lygus* spp. Лучшие результаты получены со смесью ДДТ, минер. масла (I) и вельзикола AR-50 (II). Хорошие результаты дает также смесь ГХЦГ с I и II. Паратион несколько эффективнее ДДТ, однако работа с этим инсектицидом прекращена из-за его токсичности для людей. К. Бокарев

16178. Борьба с насекомыми — переносчиками инфекции. Грасия-Дорадо (Luchacontra insectos vectores. Gracia Dorado Felipe), An. Real. acad. farmac., 1956, **22**, № 2, 166—168 (исп.)

16179. Инсектициды и репелленты для борьбы с насекомыми — переносчиками инфекции в армии. — (Insecticides and repellents for the control of insects of medical importance to the Armed Forces.—), Circ. U. S. Dept. Agric., 1955, **1**, № 977, 1—91 (англ.)

16180. Борьба с можжевельниковой щитовкой. Брей (Control of the juniper scale. Bray D. F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 260 (англ.)

При двукратном опрыскивании можжевельника суспензией (0,476 *кг*/100 *л*) 25-ного смачивающегося порошка (СП) малатиона получено 100%, а при однократном — 81% смертности щитовок *Diaspis carueli* Targ. Добавка к малатиону линдана (0,119 *кг* 25%-ного СП на 100 *л*) заметного повышения эффективности не дала. А. Седых

16181. Борьба с личинками жуков Schizonucha sp., Coleoptera, Melolonthinae в Судане Поллард. (The control of chafer grubs (Schizonycha sp., Coleoptera, Melolonthinae) in the Sudan. Pollard D. G.), Bull. Entomol. Res., 1956, **47**, № 2, 347—360 (англ)

При внесении в почву ГХЦГ в кол-ве 23—93 *г/га* и на глубину 15—30 *см* удаляются личинки жуков *Schizonycha* из посевов культуры *Dolichos lablab*, произрастающей в Судане. ГХЦГ не уничтожает, а оказывает отпугивающее действие на эти личинки. Ю. Баскаков

16182. Дальнейшие опыты защиты нарцисса от луковой мухи. Вудвилл (Further experiments on the control of bulb fly in narcissus. Woodville H. C.), Plant Pathol, 1956, **5**, № 2, 73—74 (англ.)

Изучена возможность совмещения обработок луковиц нарцисса горячей водой и инсектицидами для борьбы с луковой мухой. Испытаны альдрин и дильдрин в конц-ии 0,02, 0,01 и 0,005%. Луковицы 2 сортов нарцисса опускали перед посадкой на 3 часа в р-р инсектицида с т-рой 43,3°. Через год взвешивание выкопанных луковиц показало, что в результате обработки во всех случаях заметно снижение веса луковиц против контроля. Оба инсектицида вызвали замедление роста корней, что тормозило развитие листьев и цветов. 0,05%-ный р-р хлордана также тормозит развитие корня и, несмотря на полное отсутствие луковой мухи, обработанные луковицы значительно отстают в весе от контрольных — обработанных горячей водой. М. Галашина

16183. Борьба с мухами. Кноп (The dirty fly. Knoop Fred), Farm Quart., 1956, **11**, № 2, 72—75, 100, 103—104, 106—110 (англ.)

Для борьбы с мухами путем опрыскивания помещений и отдельных поверхностей или в виде приманок используют сравнительно малотоксичные для теплокровных инсектициды: хлордан, ДДТ, диазинон, диптерекс, малатион, метоксихлор, пиретрины, органич. тиоцианаты. Более токсичный паратион применяют в особых случаях путем пропитки хлопчатобумажных веревок, которые развешивают затем в местах, недоступных для животных. Приведена рецептура инсектицидных препаратов для опрыскивания и приманок. Изучается метод борьбы с мухами стерилизацией мужских особей воздействием на их личинки излучениями Co^{60}. Ю. Баскаков

16184. Изучение вредителей персиков в Форт-Валли в Джорджии в течение 1954 г. Снапп (Peach insect investigation at Fort Valley, Georgia, during 1954. Snapp Oliver I.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 6, 734—736 (англ.)

Против *Conotrachelus nenuphar* (Hbst.) эффективны альдрин, дильдрин, гептахлор, паратион (I), малатион (II), арсенат свинца, ЭПН и CS-728 (1-*n*-хлорфенил-2-нитро-1-фенилпентан), стробан, хлортион, пертан и метилпаратион, плохие результаты дали изодрин и эндрин. Против *Sanninoidea exitiosa* (Say) ДДТ активнее ГХЦГ и I. Дихлорэтан и трихлорбензол также эффективны. I и ЭПН эффективнее II против *Synanthedon pictipes* (G. и R.). Некоторые инсектициды вызывают пожелтение листьев персикового дерева. К. Бокарев

16185. Дальнейшие исследования методов борьбы с бобовыми мухами. Бремер, Орт (Fortgesetzte Untersuchungen zur Bekämpfung der Bohnenfliegen. Bremer H., Orth H.), Anz. Schädlingskunde, 1955, **28**, № 9, 138—140 (нем.)

Для борьбы с бобовыми мухами *Chortophila cilicrura* Rond., *C. trichodactyla* Rond. и *Phorbia radicum* L. и микроорганизмами в почве испытаны путем протравливания семян двух сортов бобов различные составы, содержащие смесь инсектицида (линдан) и фунгицида (Hg-органич. препараты, тиурам) и только инсектицид или фунгицид. Лучшие результаты дали смешанные препараты. Добавление прилипателя (метилцеллюлоза) снижает расход протравителя в два раза. И. Мильштейн

16186. Заметка о борьбе с клещиком Braeobia praetiosa Koch на Dianthus chinensis L. Джэкс (A note on control of clover mite (Braeobia praetiosa Koch) on Dianthus chinensis L. Jacks H.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1956, **A37**, № 6, 523—525 (англ.)

16187. Инсектицидные туманы в борьбе с мухами це-це в поездах. Фэрклаф (Insectc iidal fogs

against tsetse flies on trains. F a i r c l o u g h R.). Bull Entomol. Res., 1956, **47**, № 2, 193—196 (англ.)

Инсектицидные туманы, полученные из препарата, содержащего в качестве активного начала 15% ДДТ и 0,05% пиретрума, снижают на 60—70% кол-во мух це-це на пути следования поездов. Стоимость такого рода обработки значительно выше, чем расходы на терапевтич. методы борьбы с трипанозомиасом в зараженных районах. Ю. Баскаков

16188. Примеси в радиоактивном аллетрине, определенные с помощью хроматографии на бумаге. Акри, Бейберс (Contaminants in radioactive allethrin determined by paper chromatography. A c r e e F r e d, J r, B a b e r s F r a n k H.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 135 (англ.)

С помощью хроматографии на бумаге с использованием в качестве р-рителей смеси водн. $NH_3 + C_2H_5OH$ установлено наличие в C^{14}-аллетрине (I) в качестве примесей соединения с R_f 0,0 и смеси 4 других соединений с R_f 0,84. Смесь хроматографируют с применением водн. $NH_3 +$ *изо*-C_3H_7OH и разделяют на неизвестное соединение с R_f 0,0; D, L-*цис*- (II) и *транс*-2-C^{14}-хризантемовые (III) к-ты и смесь с R_f 0,98. Последнюю смесь разделяют хроматографически с использованием смеси водн. $NH_3 +$ скеллизольв B на неизвестное соединение с R_f 0,0 и димер аллетролона (IV) с R_f 0,89. Наличие **II**, **III** и **IV** указывает на частичное разложение **I** в процессе хроматографирования с применением водн. NH_3 или в результате фотореакции. См. также РЖХим, 1955, 46429. Ю. Баскаков

16189. Колориметрическое определение при помощи бумажных листов остатков окрашенных инсектицидов после опрыскивания. Рейнер (Colorimetric estimation of dyed insecticide spray deposit using a paper sampling surface. R a y n e r A. C.), Canad. Entomologist, 1956, **88**, № 6, 279 (англ.)

Для определения остатка окрашенного инсектицида в зону обработки помещали круги фильтровальной бумаги (ФБ) ватман № 1 диам. 9,0 *см* и обрабатывали растения 10%-ным р-ром ДДТ в масле (18,8 *л/га*), содержащем 0,5 % красной краски. После обработки ФБ помещали в 12,5 *мм* колориметрич. трубки, прибавляли 10 *мл* бензола, закрывали, встряхивали несколько сек., вынимали ФБ и колориметрировали р-р на колориметре Клетт-Саммерсона. Для получения стандартной кривой наносят на такие же круги ФБ р-р краски в бензоле (известной конц-ии), дают бензолу испариться, обрабатывают ФБ, как указано выше, и строят график. Результаты по этому методу получаются ниже на 1—2%, так как небольшое кол-во краски остается на ФБ. К. Швецова-Шиловская

16190. Определение остатков хлорированных инсектицидов. Обзор методов анализа. Пингале, Маджумдер (Measurement of chlorinated insecticide residues — a review of the methods. P i n g a l e S. V., M a j u m b e r S. K.), Bull. Centr. Food Technol. Inst. Mysore, 1956, **5**, № 9, 216—220 (англ.)

Обсуждаются хим. физ. и биологич. методы анализа остатков хлорированных инсектицидов. Библ. 81 назв. К. Швецова-Шиловская

16191. Пестициды и их токсикология. Мак-Куин (Pesticides and their toxicology. M c Q u e e n G. H), Med. J. Australia, 1956, **1**, № 23, 954—958 (англ.)

Краткий обзор токсикологии пестицидов, разбитых на следующие главные группы: металлсодержащие пестициды, галоидированные органич. соединения, производные фенола, органич. фосфорсодержащие соединения. Приведены смертельные дозы для млекопитающих и описаны симптомы отравления пестицидами. Ю. Баскаков

16192. Санитарные проблемы, связанные с устойчивостью насекомых к инсектицидам. Хиль-Кольядо (Problemas sanitarios derivados de la resistencia de los insectos a los insecticidas. G i l C o l l a d o J u a n), An. Real. acad. farmac., 1956, **22**, № 2, 158—166 (исп.)

16193. Влияние времени опрыскивания маслами на сочность, урожай и размер апельсинов. Рил, Уэддинг, Родригес (Effect of oil spray application timing on juice quality, yield and size of Valencia aranges in a Southern California orchard. R i e h l L. A., W e d d i n g R. T., R o d r i g u e z J. L.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 376—382 (англ.)

Изучено влияние времени однократной обработки масляными эмульсиями (МЭ) на общее кол-во твердых растворимых в-в в соке, урожай и размер апельсинов «Валенсия» в Южной Калифорнии. Наиболее благоприятное время обработки МЭ — конец лета; наименее—март, апрель. Общее кол-во растворимых в-в сока может оставаться значительным при обработке в период от ноября до июня. По сравнению с плодами деревьев, фумигированных HCN или опрыснутых немасляными акарицидами, содержание твердых растворимых в-в в соке плодов, обработанных МЭ, почти такое же; наибольшее суммарное кол-во плодов и самые крупные плоды были получены с деревьев, обработанных МЭ. М. Галашина

16194. Влияние однократного опрыскивания хлопчатника X1730 A препаратами ДДТ на цветение и на опадение бутонов и коробочек. Гудман (The shedding and flowering responses of X 1730 A cotton to a single spray application of DDT. G o o d m a n A l a n), Empire Cotton Grow. Rev., 1956, **33**, № 3, 206—215 (англ.)

Однократное опрыскивание хлопчатника X1730A препаратами ДДТ оказывает значительное влияние на скорость опадения бутонов (Б) и коробочек (К) Усиленное опадение молодых Б и К по сравнению с необработанными растениями компенсируется затем пониженным опадением в более поздние сроки. Ю. Баскаков

16195. Фурохромоны и фурокумарины. XI. Моллюскоцидная активность бергаптена, изопимпиниллина и ксантотоксина. Шёнберг, Латиф (Furochromones and coumarins. XI. The molluscicidal activity of bergapten, isopimpinillin and xanthotoxin. S c h ö n b e r g A l e x a n d e r, L a t i f N a z i h), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6208 (англ.)

Исследовалась токсичность по отношению к улитке *Biomphalaria boissi*, промежуточному хозяину *Schistosoma mansoni* (Bilharzia) в Египте природных фурокумаринов (ФК): бергаптена (I), изопимпиниллина (II) и ксантотоксина (III) в сравнении с токсичностью динитро-*о*-циклогексилфенола (IV) и пентахлорфенолята Na (V). При экспозиции 24 час. (26°) и последующем наблюдении в чистой воде (72 час.) смертность улиток в % (для **I**, **II**, **IV** и **V** соответственно) в конц-иях: 5 *мг/кг* 100; 69; 81; 63; 2 *мг/кг* 69; 9; 44; 6. Для **III** смертность в % в конц-ии 10 *мг/кг* 25; в конц-ии 5 *кг/кг* 0. В отличие от синтетич. в-в ФК не имеют едких или раздражающих свойств. Вероятно, присутствие ФК защищает растения от улиток. Предлагается применять такие растения для борьбы с улитками. Часть X см. РЖХим, 1956, 6798. В. Бобровский

16196. Влияние фунгицидов на ферменты грибков. Берд, Мартин, Николас (Effect of fungicides on fungus enzymes. B y r d e R. J. W., M a r t i n J. T., N i c h o l a s D. J. D.), Nature, 1956, **178**, № 4534, 638—639 (англ.)

Изучено действие каптана (I), $CuSO_4$ (II), известково-серного отвара (III) и *о*-фенилфенола (IV) на ферменты *Sclerotinia laxa* Aderh. Ruhl. выращенного

на декстрозо-пептоно-фосфатной среде. Грибковая культура промывалась водой, вымораживалась при —17° 12 час. или более, взвешивалась в 0,1 *M* фосфатном буфере при pH 7,5 и гомогенизировалась. Из гомогенизата выделялись ферменты. Действие фунгицидов было следующее (приведены фермент и действие **I**, **II**, **III** и **IV**; обозначения: —и+ слабые;— — и + + заметное торможение или стимуляция; О отсутствие действия): каталаза +, —, — —, —; пероксидаза —, О, —, —; оксидаза цитохрома С О, ——, — —, + +; его редуктаза +, —, — —, +; оксидаза дифосфопиридиннуклеотида ++, + +, +, — —; дегидрогеназа янтарной к-ты О, О, —, —; то же изолимонной к-ты —, —, —, О; то же глутаминовой к-ты — —, —, +, О; гексакиназа О, + +, —, О; альдолаза —, ——, ++, О; фумараза —, — —, —, О; щел. фосфатаза О, О, —, О; полифенолоксидаза—, —, О, +. Дальнейшее изучение межет привести к более рациональному отбору фунгицидов. З. Нудельман

16197. Гермицидное действие гексахлорофеновых мыл. **Снайдерс** (The germicidal effect of hexachlorophene soaps. S n y d e r s A. J.), J. S. Afric. Veterin. Med. Assoc., 1956, **27**, № 2, 127—132 (англ.)

Гермицидное мыло, содержащее 0,4% гексахлорофена (**I**), испытывалось на агаре против различных микроорганизмов. При разведении 1 : 10—1 : 10 000 это мыло давало значительно больший эффект, чем фенольное мыло, против *Corynebacterium pyogenes bovis*, *Proteus* sp., *Erysipelothrix rhusiopathiae*, *Staphylococcus albus*, *Streptococcus agalactiae* и *Bacillus anthracis*. **I** более эффективен против грамположительных микробов. З. Нудельман

16198. Отбор фунгицидов для борьбы с выпреванием древесных сеянцев. **Ваартая** (Screening fungicides for controlling damping-off of tree seedlings. V a a r t a j a O l l i), Phytopathology, 1956, **46**, № 7, 387—390 (англ.)

На сеянцах сосны и березы против *Rhizoctonia solani* Kühn и *Pythium debaryanum* Hesse испытаны 109 препаратов. Культуры грибка выращивались на агаре в чашках Петри, затем на колонии наносился расплавленный (40°) агар, предварительно смешанный с испытуемым соединением и на этот слой помещалось 50 семян *Pinus banksiana* или *Betula verrucosa*. Через 14 дней отмечалась выживаемость грибков. Испытывалась также фитотоксичность препаратов. Наиболее эффективными и наименее фитотоксичными оказались (в скобках конц-ии в *мг / кг* против *Rh. solani* и *Pythium*): 76%-ный диметилдитиокарбамат Fe (фермат) (5—5000, 500), малахитовый зеленый (продукт окисления 4,4'-бензилиден-*бис*-(N, N-диметиланилина)) (50,50), 70%-ный этиленбисдитиокарбамат Mn (манзат) (50—500, 5000), римоцидин (50—500, 50—500), 96%-ный тетрахлор-*n*-бензохинон (спергон) (500, 500), 75%-ный тетраметилтиурамдисульфид (50—5000, 50—5000), антибиотик тиолютин (—, 50), ванцид 51 (содержит 30% смеси диметилдитиокарбамата Na и Na-производного 2-меркаптобензотиазола) 500, 500. Из указанных двух конц-ий меньшие неактивны, а большие фитотоксичны. Высокоэффективными против обоих видов грибков в нефитотоксичных конц-иях были также аразан, каптан, дибензотиофен, дитан Д-14. дитан Z-78, флюорен, гептахлор, линдан, ортоцид 75, паноген, парзат, тионеб 5 QW, тринитротолуол и $ZnCl_2$. Только против *Pythium* были активны Б-856, бордосская смесь, H_3BO_3, хинозол, $CuSO_4$, коричная к-та, додецилсульфат Na, антибиотик гладиолевая к-та, 1-фтор-2,4-динитробензол, фенилгидразин, сульфамат 8-оксихинолина, семезан и H_2SO_4. Совершенно неактивными или активными в фитотоксичных конц-иях были CH_3COOH, 1-ацетил-2-тиогидантоин, акридиновый оранжевый, аллиловый спирт, сульфамат и тиоцианат аммония, аурамин О, ГХЦГ, бензотриазол, бензилсалицилат, салицилат Bi, 2-карбоксиметилмеркаптобензотиазол, хлоромицетин, краг 658, ДДТ, 2,4-Д, декстроза, 4,6-динитрокрезол, дауцид G, этиленгликоль, зеленый прочный, формальдегид, галловая к-та, индол, молочная к-та, гидразид малеиновой к-ты, метиленовый синий, метилсалицилат, нафтилуксусная к-та, фенол, фенотиазин, фталевая к-та, фигон, пикриновая к-та, KNO_3, салициловая к-та, бенгальская роза, штауфер N-244 и N-521, стрептомицинсульфат, субтилин, янтарная к-та, сульфадиазин, сульфидин, сульфаниловая к-та, таннинoвая к-та, тиосемикарбазид, тиомочевина, 2,4,6-тринитробензойная к-та, хлористый трифенил-2Н-тетразолий. Слабоактивны были акридон, аскорбиновая к-та, бензойная к-та *n*-дихлорбензол, каратан WD, 75%-ный этилен-*бис*-тиурамтрисульфид, лизол, 75%-ный пентахлорнитробензол, переноке, *o*-фенилфенол, сахарин, основной сульфат Cu, 10-ундеценовая к-та, антибиотик устилаговая к-та и ксиленол. Фитотоксичны для сосны и нефитотоксичны для березы были антибиотики, актидион, фрацидин, геликсин Б, мерк 53 и гладиолевая к-та, а также сульфат хинина. З. Нудельман

16199. Маломасштабный метод полевых испытаний для изучения фунгицидов. **Лебен, Цзао, Китт** (A small-scalle field test for evaluating fungicides. L e b e n C u r t, T s a o P e t e r H., K e i t t G. W.), Phytopathology, 1956, **46**, № 6, 333—335 (англ.)

Для испытаний применяют растения томатов, искусственно зараженные грибом-корнеедом *Alternaria solani*. Высокий уровень искусств. заражения растений сохраняется в течение 7 дней Метод использован для определения эффективности в борьбе с *A. solani* Cu-содержащего препарата $A(4Cu(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot H_2O)$, каптана, манеба, цинеба и антибиотика олигомицина. Ю. Баскаков

16200. Химические средства борьбы с сорняками. **Бюльтеруд** (Kjemiske midler mot teinung og ugras. B y l t e r u d A r n e), Norsk skogburk, 1956, **2**, № 10, 333—336 (норв.)

Описано применение препаратов солей и эфиров 2,4-Д, 2,4,5-Т и 2М-4Х. З. Нудельман

16201. Химическая борьба с сорняками в питомниках роз. **Дей, Расселл** (Chemical weed control in rose nursery fiedls. D a y B o y s i e E., R u s s e l l R o b e r t C.), Hilgardia, 1955, **23**, № 14, 597—612 (англ).

Испытаны гербициды и смеси гербицидов, содержащие следующие активные в-ва: гербицидное масло, керосин, динитро-*o*-*втор*-бутилфенол (**I**), эндоталь (**I**) изопропиловые эфиры фенилкарбаминовой, 3-хлорфенилкарбаминовой (**III**), 3-метилфенилкарбаминовой и 2-метокси-5-хлорфенилкарбаминовой к-т, *втор*-бутиловый эфир 3-хлорфенилкарбаминовой к-ты, N-1-нафтилфтальаминовая к-та (**IV**), 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфат Na (**V**), 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир бензойной к-ты, N-*n*-хлорфенил-N',N'-диметилмочевина (**VI**) и N-(3,4-дихлорфенил)-N',N'-диметилмочевина (**VII**). Из испытанных контактных гербицидов (КГ) смеси нефтяных масел различной токсичности и масла укрепленные **I**, могут повреждать стебли роз. КГ, содержащие воду, более выгодны, чем масла. Эмульсии **I** в воде и р-ры **II** мало токсичны для роз и токсичны для сорняков. Хотя растения, плохо смачиваемые водн. р-рами (все травы и горец птичий), не уничтожаются **I**, а растения из семейства мари более устойчивы к **II**, чем другие сорняки, последовательное опрыскивание обоими гербицидами или их смесью может обеспечить уничтожение всех сорняков. **VI** и **VII** при обработке поздней зимой или ранней весной могут быть применены для стерилизации почвы без повреждения роз. **VII** более эффективен, чем **VI**, и менее опасен для роз. Гербициды из группы фенилкарбаминовой к-ты недостаточно эффективны в дозах, меньших 13,2 *кг/га*. **IV** недостаточно селективен, **V** неэффективен. К. Бокарев

16202 Действие тиомочевины как стимулятора прорастания. Майер (The action of thiourea as a germination stimulator. Mayer A. M.), J. Exptl Bot., 1956, 7, № 19, 93—96 (англ.)

16203. Разложение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты микроорганизмами. Уокер, Ньюман (Microbial decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Walker R. L., Newman A. S.), Appl. Microbiol., 1956, 4, № 4, 201—206 (англ.)

Из различных образцов почв, разлагающих 2,4-Д, изолированы бактерии рода *Mycoplana*, которые являются грамотрицательными плиоморфными организмами, быстро разлагающими 2,4-Д как в почве, так и на твердых и жидких синтетич. средах. Бактерии наиболее энергично растут на средах, в которые добавлен 2,4-Д или 4-хлорфеноксиуксусная к-та в конц-иях 50—1000 *мг/кг*. Рост на средах с 2-хлорфеноксиуксусной к-той слабее. 4-хлорфенол вызывает рост только в конц-ии 50 *мг/кг*, еще менее активен 2-хлорфенол, 3-хлор- и 2,4-дихлорфенолы не стимулируют рост бактерий. З. Нудельман

16204 К. Химический метод борьбы с вредными насекомыми и клещами. Сб. сокр. перев. и реф. ин. период. лит. Отв. ред. (и авт. введ.) Рукавишников Б. И. М., Изд-во ин. лит., 1956, 496 стр., илл., 19 р. 15 к.

16205 Д. Систокс, меченный P^{32}, его проникновение внутрь и передвижение в высших растениях. Тиц (Der mit P^{32} markierte Diäthylthionophosphorsäureester des β-Oxäthylthioäthyläthers (Wirkstoff des systemischen Insektizides Systox), seine Intrabilität und seine Wanderung in der höheren Pflanze. Tietz Helmut. Diss. Phil. F., Köln, 1953, 103 Bl., Tab., graph. Darst., Abb.-Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, №,9, 656 (нем.)

12606 Д. Плесневые грибы на книгах и испытание химических веществ для борьбы с ними. Белякова Л. А. Автореф. дисс. канд. биол. н., МГУ, М., 1956

16207 П. Производство ДДТ и аналогичных соединений. Хаммонд (Production of DDT and similar compounds. Hammond Philip D.) [Heyden Chemical Corp.]. Канад. пат. 512515, 3. 05. 55

Метод получения соединений с общей ф-лой X_3CCHYZ, где X — Cl или Br, YuZ — углеводородные остатки бензольного ряда (могут иметь атомы галоида в ядре), состоит в конденсации ацеталя хлораля или бромаля с избытком бензольного соединения в присутствии H_2SO_4. Напр., ДДТ получают конденсацией хлорированного C_2H_5OH, содержащего в основном ацеталь хлораля с хлорбензолом, взятым в избытке 30—60% или же в 2,6—3,2-кратном избытке, в присутствии H_2SO_4. К. Швецова-Шиловская

16208 П. Способ получения хлорированных борнилфторидов. Шерер, Штелер (Verfahren zur Herstellung von chlorierten Bornylfluoriden. Scherer Otto, Stähler Gerhard) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius Bruning]. Пат. ФРГ 930443, 18. 07. 55

Способ получения хлорированных борнилфторидов состоит в том, что пинен (I) обрабатывают HF (к-та) в инертном р-рителе при т-ре $<10°$, предпочтительно $<0°$, и образующийся фтористый борнил (II), возможно без промежуточной очистки, хлорируют действием Cl_2 в инертном р-рителе на свету при т-ре $<40°$, предпочтительно $<30°$. Напр., в смесь 280 *г* I и 400 *мл* CH_2Cl_2 при $-10°$ и перемешивании в течение 1,5 час. добавляют 45 *г* безводн. HF, перемешивают еще 1 час при -10—$0°$, промывают р-ром Na_2CO_3 до нейтр. р-ции, и после высушивания и удаления р-рителя получают 320 *г* бесцветной легкоподвижной жидкости с содержанием F 11%. Перегонкой с паром выделяют 280 *г* чистого II с т. кип. 66—68°/12 *мм*. В р-р 40 *г* II в 300 *мл* CCl_4 при т-ре $<30°$ и облучении лампой дневного света пропускают Cl_2 в течение 6 час. и получают 105 *г* в-ва общей ф-лы $C_{10}H_9Cl_8F$. Хлорированием в течение 4 час. получают $C_{10}H_{12}Cl_{15}F$. Р-р 70 *г* I в 300 *мл* CCl_4 при -10—$0°$ обрабатывают 10 *г* безводн. технич. HF, как в предыдущем примере, затем удаляют HF продуванием, добавляют 200 *мл* CCl_4 и хлорируют 6—7 час. Получают 215 *г* в-ва $C_{10}H_9Cl_8F$. Соединения применяются в качестве инсектицидов. Б. Дяткин

16209 П. Фосфорсодержащие инсектицидные эфиры. Списс, Списс (Phosphorus containing insecticidal esters. Spiese P., Spiess W.) [Norddeutsche Affinerie, Spiess & Sohn C. F.]. Англ. пат. 739726, 2. 11. 55

Патентуются инсектицидные эфиры с общей ф-лой $(R'Y)P(O)(OR)_2$ (I), где $R = C_1 - C_{10}$-алкильная группа; Y=O или S и R'=алкильная, дигалоидвинильная (II) ($X_2C{=}CH-$, где X=Cl или Br), арильная или аралкильная группа, которая может содержать в ядре галоид или NO_2-группу. I получаются без нагревания из триалкилфосфита $(RO)_3P$ (III) с тиогалоидом R″SX, где X=галоид, а R″—то же, что и R', кроме II. При взаимодействии III с хлоралем (IV) или бромалем (V) образуются I, где Y = O, а R' = II. В-ва берут в эквимолекулярных кол-вах и медленно вводят один компонент в р-р другого в инертном р-рителе (C_6H_6) при перемешивании и охлаждении. Примеры: р-ции IV с III, где $R = C_2H_5$ (VI), *изо*-C_3H_7; *изо*-C_4H_9; V с VI; III с *n*-нитрофенилтиохлоридом дает O,O-диэтил-S-(*n*-нитрофенил)-тиофосфат; III с C_2H_5SCl дает O,O-диэтил-S-этилтиофосфат. К. Швецова-Шиловская

16210 П. N-(2-оксиалкил)-алкилен-бис-дитиокарбаматы. Бриттон, Ашби (N-(2-hydroxyalkyl)' alkylene bispithiocarbamates. Britton Edgar C., Ashby Bruce A) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2733262, 31.01.56

Соединения общей ф-лы $M_{1/n}SCSNH-A-N(CSSM_{1/n})-CH_2CHROH$ (I), где M — металл, *n* —его валентность, A — C_2 — C_3 — алкиленовый радикал, R — H, CH_3 или C_2H_5, применяющиеся в качестве фунгицидов для с.-х. ядохимикатов, получают взаимодействием CS_2 в водн. р-ре или суспензии гидроокиси металла с диамином ф-лы $H_2N-A-NHCH_2CHROH$. Пример: 2 моля NaOH растворяют в 200 *мл* воды, охлаждают и к р-ру прибавляют 1 моль N-(2-оксиэтил)-этилендиамина (II) и по каплям при перемешивании и т-ре 5—10° — 2 моля CS_2. Через 1 час ледяную баню убирают, а смесь вследствие экзотермич. р-ции нагревается до кипения. Когда весь CS_2 войдет в р-цию, от смеси (оранжево-красная с характерным запахом) в вакууме отгоняют воду, а твердое в-во дважды перекристаллизовывают из абс. C_2H_5OH. Получен N-(2-оксиэтил)-этилен-*бис*-дитиокарбамат Na (II), т. пл. 99—101°, который получают следующим образом: к смеси 1,19 моля NaOH в 573 *мл* воды и 0,5 моля II прибавляют по каплям в течение 1 часа при т-ре $\sim 25°$ 1 моль CS_2 и перемешивают еще 1 час до окончания р-ции. Реакционную смесь фильтруют, содержание III в р-ре 16,4 вес. %. Аналогично получены N-(2-оксипропил)-этилен-(IV) и N-(2-оксиэтил)-пропилен-*бис*-дитиокарбамат Na (V), а также N-(2-оксиэтил)-и N-(2-оксибутил)-этилен-*бис*-дитиокарбаматы K. Полученные при р-циях водн. р-ры I применимы в качестве фунгицидных концентратов. Напр., растения томатов, зараженные грибком *Alternaria solani*, опрыскивали препаратами III, IV или V, содержавшими ~ 250*мл* полученного при р-циях р-ра на 100 *л* воды. Через 10 дней при сильном заражении в контроле, опрыснутые растения были полностью свободны от грибка. З. Нудельман

16211 П. Нетоксичные инсектициды. Тодд (Non-toxic insecticides. Todd Frank L, Jr). Пат. США 2724653, 22. 11. 55

Неядовитый состав (НС) для защиты мяса от клещей, мух и других насекомых в течение длительного времени содержит в качестве действующего начала пиретрины, пиперонилбутоксид и $NaNO_3$ для облегчения проникновения и удержания НС в мясе. К. Швецова-Шиловская

16212 П. Фунгицидные составы (Fungicidal compositions) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 728675, 27. 04. 55

2,4-дихлор-6-(2',4'-дихлорфенокси)-триазин (I) получают при действии водн. суспензии цианурхлорида на водн. р-р 2,4-дихлорфенола (II) и NaOH при т-ре 0—5°. 2-хлор-4,6-*бис*-(2',6'-дихлорфенокси)-триазин получают действием водн. суспензии I на следующую порцию II и NaOH при повышенной т-ре. Аналогично получены другие хлорарилокситриазины. К. Швецова-Шиловская

См. также.: Инсектициды: синтез 15272; анализ 16828; произ-во 16828. Бактерициды и фунгициды: анализ 15972; произ-во 15972; предохранение тканей 16951, 16967, древесины 17386, 17387, кожи 17814; антисептики 17034—17036; 5664Бх. Фитонциды 17775. Регуляторы роста: химия 15318, 15367; синтез 15368; анализ 4559Бх, 4560Бх, 5579Бх; произ-во 16849, 16851; выделение из растений 5092Бх; 5095Бх; действие 5096Бх, 5097Бх; механизм действия 5093Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

16213. Батареи из штампованных элементов с полиэтиленгликолевыми электролитами. Вуд (Punched-cell batteries with polyethylene glycol electrolytes. Wood Reuben E.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 8, 417—420 (англ.)

Описаны способ изготовления и характеристики малогабаритных (потенциальных) батарей на 37,5 *в* с MnO_2-катодом, Zn-анодом и твердым электролитом (Э) из полиэтиленгликоля (ПЭ), содержащем ~5% $ZnCl_2$. Э готовят растворением реактивного 95%-ного $ZnCl_2$ в расплавленном ПЭ. Катод приготовляют или из смеси (1 : 1) порошка MnO_2 и расплавленного Э или путем электролитич. (катодного) нанесения MnO_2 на электропроводную пластмассовую пленку из р-ра, содержащего ~20 *г* $KMnO_4$ и 5 *см*³ конц. HNO_3 на 1 *л* H_2O, с анодом из нержавеющей стали. Батареи в свежем виде имеют ток короткого замыкания $3\cdot10^{-8}$ — $3\cdot10^{-7}$ *амп* и рассчитаны на очень малую силу разрядного тока $\approx 3\cdot10^{10}$ *амп*. При изготовлении батареи, в первом случае, на полоску фильтровальной бумаги при т-ре несколько высшей, чем т-ра плавления Э, наносят с одной стороны расплавленный Э, содержащий MnO_2, а с другой — Э, не содержащий MnO_2. На последнюю сторону накладывают последовательно Zn-пластинку толщиной 0,004 *см* и полоску электропроводной виниловой пленки. Полученный таким образом блок, поддерживаемый в разогретом состоянии, сжимают для удаления избытка Э и, охлаждая, скрепляют. Затем из блока штампуют элементы батареи диам. 0,635 *см* или 1,270 *см*. Батарея собирается из 25 таких элементов, сжимаемых при сборке, и покрывается снаружи спец лаком. Батарея отличается незначительным падением э. д. с. при хранении свыше года. Рекомендуемый интервал рабочей т-ры 0—45°. Применяя в качестве Э этиленгликоль или жидкие полимеры (примерный состав р-ра: 50 *см*³ 1%-ного р-ра $ZnCl_2$, 7 *см*³ этиленгликоля, 2 *г* синтетич. водочувствительного клея), можно повысить рабочую т-ру до 100°, однако при этом необходимо применять спец. сорта изоляционных лаков. В. Левинсон

16214. Напряжения в гальваническом осадке двуокиси марганца. I. Напряжения в осадке двуокиси марганца, полученном путем электроосаждения из сульфатного и нитратного электролитов. Сибасаки (Electrodeposition stress of manganese dioxide. I. Electrodeposition stress of manganese dioxide from an electrolyte composed of sulfate or nitrate. Shibasaki Yasuichi), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 3, 181—182 (япон).

Измерены напряжения (Н) в гальванич. осадках MnO_2, полученных из р-ров $MnSO_4 + MnCO_3$, 1 *M* $MnSO_4$ + 0,5 *M* H_2SO_4 и 1 *M* $Mn(NO_3)_2$ + 0,1 *M* $Cu(NO_3)_2$ при т-рах 10—90° и различных плотностях тока. Для осадка, полученного из нейтр. р-ра $MnSO_4$, наблюдаются положительные Н (расширение), которые увеличиваются с ростом т-ры; при электроосаждении MnO_2 из кислого р-ра $MnSO_4$ наблюдаются отрицательные Н. При осаждении MnO_2 из-р-ра $Mn(NO_3)_2$ в большинстве случаев образуется осадок с трещинами.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2220; Katsuya Inouye.

16215. Внутренние напряжения в электролитическом осадке двуокиси свинца. XI. Влияние аниона. Ион CH_3COO^- Сибасаки (二酸化鉛の電着應力に關する.研究. 第11報. 陰イオンの影響 (その3) 酢酸イオン, 柴崎安 一), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 7, 485—487 (япон)

Изучались внутренние напряжения (σ) в электролитич. осадке PbO_2 в уксуснокислых р-рах. Установлено, что при т-рах ниже 40° и $D_A \geqslant 0{,}02$ *а/дм*² σ тем больше, чем меньше D_A и чем выше т-ра. При осаждении PbO_2 р-ция Кольбе не наблюдалась. Осаждение PbO_2 из р-ров других анионов происходит гораздо медленнее. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 1423 В. Левинсон

16216. Достижения в области развития щелочных никелевых аккумуляторов. Пешть (A lúgos nikkel-akkumulátorok fejlődese. Pesty Lássló), Műszaki élet 1956, 11, № 14, 18—19 (венг.)

16217. Производство водорода и кислорода электролизом воды. Джаннаттазио (La produzione dell'idrogeno e dell'ossigeno mediante l'elettrolisi dell'acqua. Giannattasio E.), Elettrificazione, 1956, № 7, Elettrochimica, 49—51 (итал.)

16218. Катодное восстановление окиси ртути. Кузьмин Л. Л., Гуняева М. М., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5. 34—36

Изучено электрохим. восстановление HgO, помещенной равномерным слоем на горизонтально расположенный Cu-, Ni- или Fe-катод, а также восстановление суспензии HgO на катоде из Fe и Ni. Электролитом служил 3%-ный р-р NaOH. Степень восстановления падала с возрастанием *D*, причем была значительно меньше в опытах с перемешиванием электролита. Наименьшая степень восстановления наблюдалась в случае катода из Fe. Для произ-ва HgO анодным растворением Hg рекомендовано соотношение поверхности катода и анодов ⩽ 1 : 10. С. Кругликов

16219. Анодное растворение феррохрома в растворах карбоната натрия и едкого натра. Агладзе Р. И., Ионатамишвили Т. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1365—1372

Исследован процесс анодного растворения феррохрома состава (в %): Cr 62,62, Fe 34,89, Si 1,72, C 0,5 (в р-рах Na_2CO_3 и NaOH) в зависимости от состава электролита, D_a, т-ры и продолжительности электролиза. Изменение последних двух величин не оказывает существенного влияния на анодный выход

по току(BT_a)Cr. В р-рах Na_2CO_3(106—212 *г/л*)$BT_a \sim 70\%$, причем при $D_a=5$ *а/дм²* ВТ несколько выше, чем при $D_a=0{,}5$ *а/дм²*. В р-рах NaOH (10—100 *г/л*) BT_a почти не зависит от D_a и равен 70—80 %. Расход электроэнергии на 1 *кг* растворившегося Cr равен 10—11 *квт-ч* в р-рах Na_2CO_3 и 7—8 *квт-ч* в р-рах N aOH. С. Кругликов

16220. Получение хлорноватокислого кальция электролизом водного раствора хлористого кальция с использованием амальгамированного катода. Йокояма (アマルガム陰極を用いての鹽化カルシウム水溶液の電解による鹽素酸カルシウムの製造.横山辰雄),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 647—649 (япон.)

Проведены опыты по получению $Ca(ClO_3)_2$ путем электролиза водн. р-ра $CaCl_2$. В случае А через р-р пропускался CO_2, а в случае В время от времени добавляли небольшие кол-ва HCl. Опыты проводились с неамальгамированным металлич. катодом и с Cu-катодом с амальгамированной поверхностью. В обоих случаях по мере хода электролиза и образования пленки на катоде прохождение тока и ход электролиза затрудняются. При получении хлората в случае А ВТ$>60\%$, а в случае В ВТ $> 70\%$. Основными факторами, оказывающими влияние на к. п. д. тока при данном способе, являются: Cu, перешедшая с катода в р-р и ускоряющая разложение HClO и ClO^-; 2) пленка образующаяся на катоде, по-видимому, не является эффективным средством предупреждения восстановления катода. Одной из причин более низкого к. п. д. тока в случае А по сравнению со случаем В является образование $CaCO_3$ в значительно больших кол-вах, чем в случае В. Н. Криницин

16221. Основные положения в исследовании отделки металлов. 1. Предварительная обработка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. Джеймс (Elementary topics for research in metal finishing. 1. Electroplating pre-treatments. James C.), Prod. Finishing 1956 9, № 4, 54—62 (англ.)

16222. Износостойкость и полировочная способность полировальных кругов. Палицш ((Verschleißfestigkeit und Polierfähigkeit von Schwabbelscheiben. Pahlitzsch G.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 5, 147—152 (нем.)

Описаны испытания, проведенные с целью установления зависимости степени износостойкости и качества полировки от следующих факторов: предварительной обработки применяемой ткани, от вида пропитки и направления нитей ткани. Критерием износостойкости полировальных кругов служило уменьшение их диаметра в зависимости от времени полировки. Полировочная способность оценивалась по блеску деталей после их полировки в течение определенного срока. Опыты производились как при сухой полировке, так и при применении паст. Испытания показали, что износ круга при полировке с пастой в 2 раза меньше, чем без нее. Полировка с применением пасты обеспечивает высококачественный блеск стали уже через несколько секунд, в то время, как при отсутствии пасты этого не наблюдалось. Установлена прямая зависимость между износостойкостью круга и ее полировочной способностью, что объясняется особой обработкой и пропиткой бязи, применяемой для изготовления кругов. Я. Матлис

16223. Система травления в серной кислоте, имеющая замкнутый цикл с регенерацией серной кислоты из отработанных травильных растворов. Буллоу (Closed cycle sulphuric acid pickling system with acid recovery from waste pickle liqyor. Bullough W.) Sheet Metal Inds, 1956, 33, № 348, 243—246 (англ.)

Описывается цикл травления в серной к-те, в котором применяется процесс испарения отработанных травильных р-ров для частичной регенерации H_2SO_4 и приготовления $FeSO_4 \cdot H_2O$. Полученный $FeSO_4$ обжигают, выделяющиеся SO_2 и SO_3 превращают в H_2SO_4.

И. Ерусалимчик

16224. Регенерация отработанного травильного раствора с помощью хлористого водорода.—(HCl regenerates waste pickle liquor. —), Chem. Engng, 1956, 63, № 2, 132, 134 (англ.)

Описана схема опытного з-да производительностью 650 *т/год*, который строится 7 стальными компаниями в Нильсе (штат Огайо, США) для регенерации по способу Рутнера, усовершенствованному Blow-Knox Co. Травильный р-р, содержащий H_2SO_4 и $FeSo_4$, выпаривается до конц-ии 50% H_2SO_4 в гуммированном вакуум-аппарате (работающем при 68° и вакууме 50 *мл* рт. ст.), имеющем выносной кипятильник графитовыми трубами. Охлажд. конц. р-р обрабатывают HCl (газ) последовательно в 4 реакторах с мешалками, установленными каскадом, которые р-р проходит за 8 час. Необходимо охлаждение, так как р-ция конверсии $FeSO_4$ в $FeCl_2$ экзотермич. Осадок $FeCl_2$ отделяют в центрифуге, промывают конц. HCl (к-та) и обжигают в печи с прямым обогревом топочными газами или в электропечи, причем образуются FeO и HCl (газ). Р-р H_2SO_4, выходящий их центрифуги, перед возвращением на травление проходит дегазационную башню с насадкой, где из него удаляется HCl (газ) с помощью горячих печных газов. Газы, выходящие из башни, промываются 21%-ной HCl для поглощения HCl (газ), который затем выделяется в колонне, обогреваемой паром, и возвращается в реакторы. Приведены данные по экономике процесса. Г. Рабинович

16225. Необычное применение электрополировки. Гордон (Une application inusitée du polissage électrolytique. Gordon H. E. Z.), Galvano, 1956, 25, № 234, 21—22 (франц.)

При декапировке и электролитич. обработке стальной проволоки для изготовления пружин достигалось удаление обезуглероженного слоя, всегда имеющегося на поверхности и снижающего усталостную прочность рессор. При этом не происходит увеличения хрупкости и улучшается коррозионная стойкость проболоки. Процесс ведется в смесях H_3PO_4 и H_2SO_4 в ванне емк. 500 *л*. Обрабатываемая проволока диаметром до 12 *мм*, намотанная на катушку диам. 30 *см*, пропускается через ванну со скоростью 1 *м/мин*, при этом снимается слой толщиной до 0,5 *мм*. При вращении катушки витки отделяются, проходят через ванну с соответствующим шагом и снова наматываются на катушку. Анодный контакт создается эластичными щетками, прилегающими в проволоке и перемещающимися при ее боковом движении во избежание образования дуги. Я. Лапин

16226. Электрополирование изделий ширпотреба. Шабунин В. Г., Вестн. машиностроения, 1956, № 8, 60—62

Для электрополирования (ЭП) изделий ширпотреба (вместо механич. полирования и шлифования) применялись электролиты на основе H_3PO_4 и H_2SO_4 с добавкой CrO_3, позволяющие работать в широком диапазоне *D* и т-р. Нормы проработки (*а — ч/л*): для нержавеющей стали 15—20, для углеродистой стали 12—15. Состав электролитов для ЭП (в вес. %): а) для нержавеющей стали H_3PO_4 40, H_2SO_4 40, CrO_3 3, H_2O 17; уд. в. 1,65; б) для углеродистой стали H_3PO_4 65, H_2SO_4 15, CrO_3 6, H_2O 14; уд. в. 1,74. ЭП производится обычно после шлифования и электрообезжиривания. Продолжительность 3—7 мин. D_a, 30—50 *а/дм²*, т-ра 70—90°. Оптимальное соотношение Cr^{6+}/Cr^{3+} в рабочем р-ре 0,4—1,5. Ванну можно регенерировать, пропуская ток при соотношении площадей катода и анода 1 : 4 — 1 : 25, причем Cr^{3+} переходит в Cr^{6+}. Я. Лапин

16227. Контроль окисных анодных слоев с помощью резистометра ISML. Прати (Controllo degli strati anodici col resistometro ISML. Prati A), Alluminio, 1956, 25, № 9, 385—388 (итал.; рез. англ., нем., франц., русс.)

Использовано влияние состава металла и р-ра для анодирования на свойства анодных пленок. Рекомендуются некоторые приемы исследования пленок.

М. Мельникова

16228. Серебрение волноводов. Фостер, Эдди (The silver plating of waveguides. Foster Leonard, Eddy Francis T.), Plating, 1956, 43, № 5, 623—627 (англ.)

Волноводы, антенны и ряд других деталей радиоаппаратуры, работающей на высоких частотах, покрываются слоем Ag толщиной $< 5\mu$. Иногда поверх Ag наносится тонкий слой Au или Rh. Серебрение производится в обычной цианистой ванне. Приводится порядок технологич. операций при серебрении медных, латунных и алюминиевых деталей, а также сложных деталей, отдельные части которых сделаны из различных металлов.

И. Ерусалимчик

16229. Нецианистое серебрение. Трофимов С. Ф., Обмен опытом. М-во радиотехн. пром-сти СССР, 1955, № 4, 15—16

Предлагается электролит для серебрения, содержащий Ag_2SO_4 20—25 *г/л*, KJ 300—350 *г/л*, обеспечивающий получение плотного мелкокристаллич. покрытия. Т-ра 18—25°; $D = 0,3$ *а/дм²*, ВТ 99—100%. Рассеивающая способность повышается при добавлении 30—50 *г/л* $Na_4P_2O_7$. При увеличении т-ры D_k можно повысить до 2 *а/дм₂*.

С. Кругликов

16230. Исследование поведения серебра в медном аноде с помощью радиоизотопа Ag-110. Като, Такэтани, Сасаки (放射性同位元素 Ag^{110} を用いた銅陽極中の銀の擧動に關する研究. 加藤 夫，武谷清昭，佐佐木吉方），電氣化學， Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 4, 156—164 (япон.; рез. англ.)

Изучалось колич. распределение Ag между электролитом (Э), шламом (Ш) и Cu при электролитич. рафинировании Cu в случаях, когда рафинируемая Cu содержит незначительные примеси Ag. К образцам Cu высокой чистоты добавлялись определенные кол-ва радиоактивного Ag^{110}, после чего проводилось анодное растворение и последующее катодное осаждение Cu. При этом методом измерения радиоактивности определялось содержание Ag в Э, Ш и Cu. Показано, что при сравнительно высоких конц-иях Ag в Э Ag переходит из Э в Ш. Через несколько часов после начала электролиза наступает равновесие, и конц-ия Ag в Э достигает практически постоянного значения (порядка 10^{-9} *г/мл*), причем в р-ре почти не содержится суспендированного Ш. Кол-во Ag на катоде линейно возрастает со временем. Многократное повторное рафинирование приводит к постепенному снижению содержания Ag в Cu, позволяя получить образцы с содержанием Ag менее 0,01 *г* на 1 *т* Cu. Исследование радиоактивности отдельных частей Cu- катода после рафинирования показало, что большая часть Ag отлагается по периферии образцов, особенно в их верхней части.

Г. Флорианович

16231. Метод контроля оптимальных условий работы установки для электролиза меди, питаемой шунтовым генератором низкого напряжения. Дионисие (Metoda pentru controlul funcţionării în bune condiţiuni a unei instalaţii de electroliză a cuprului, alimentată cu generator shunt de tensiune foarte mică. Dionisie Lupu), Metalurgia şi constr. maş., 1955, 7, № 11, 39—43 (рум.)

Предлагается графич. метод, позволяющий выявить в любой момент условия работы генератора и воздействовать на электроды или щетки его с целью обеспечения оптимальных условий работы.

Я. Матлис

16232. Применение радиоактивных изотопов к изучению поведения примесей в цинковом сернокислом электролите. Шека З. А., Карлышева К. Ф., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 1, 126—129

Изучено поведение примесей металлов при электроосаждении Zn из сернокислых р-ров методом радиоактивных изотопов. Показано, что примеси ионов Co, Fe, Cd, Cu, Sb, As, In и Ge разряжаются на катоде одновременно с Zn^{2+} и включаются в осадок Zn пропорционально содержанию их в электролите. Увеличение конц-ии H_2SO_4 уменьшает содержание CO в осадке, увеличивает содержание Ge и практически не влияет на содержание Sb и As. Кол-во Co, Ge и As увеличивается при повышении т-ры, а кол-во Sb не меняется. Co и Sb в 1 мин. электролиза выделяются более интенсивно, чем в последующее время. Присутствие в электролите клея и желатины увеличивает кол-во Co и Sb в осадке Zn. Присутствие Mn в электролите, не содержащем других примесей, не влияет на выход Zn по току, а в присутствии примесей Sb, Se, Sn, Cd, Cu и Ge Mn повышает выход по току и уменьшает содержание их в осадке. На попадание Fe и CO в Zn-осадок Mn не влияет. Благоприятное влияние Mn авторы объясняют большой адсорбционной способностью, образующейся в электролите MnO_2. Показано, что распределение примесей между осадком на катоде, анодным шламом и электролитом зависит от условий электролиза.

З. Соловьева

16233. О влиянии ультразвука на электролитическое осаждение металлов. Ролль (Über die Wirkung von Ultraschall auf die elektrolytische Abscheidung von Metallen. Roll A.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 8, 230—233 (англ.)

Наиболее воспроизводимые результаты получаются при неподвижном катоде и направлении звуковых колебаний перпендикулярно или параллельно его поверхности. Большое значение в производственных условиях имеет взаимное расположение изделия и направления колебания ультразвука (УЗ). В результате действия УЗ ускоряется отрыв пузырьков H_2 с катода, а также достигается интенсивное перемешивание электролита в приэлектродном слое, что вызывает повышение выхода по току. Так, для Ni при $D = 30$ *ма/см²* выход по току при 20° без воздействия УЗ составляет ~14%, при интенсивности УЗ 0,04 *вт/см²* — 38%, при 0,3 *вт/см²* — 75% (для случая относительно бедной металлом ванны). Влияние УЗ на выход по току зависит от частоты и интенсивности. Перемешивающее действие УЗ иллюстрируется тем, что в неподвижной ванне, несмотря на повышение D до 50 *ма/см²*, разряжается не больше ионов, чем при ~10 *ма/см²*, благодаря обеднению прикатодного слоя. При воздействии УЗ с интенсивностью 0,3 *вт/см²* кол-во осажденных ионов при равной $D_к$ возрастает почти в 10 раз, причем дополнительное механич. перемешивание не оказывает никакого влияния. Слой блестящего Ni одинаковой толщины в ванне, относительно бедной Ni, может быть нанесен под влиянием УЗ в 10 раз быстрее, чем в неподвижной ванне, однако в том же направлении действует повышение конц-ии Ni в ванне. Тот же эффект имеет место в медной ванне, в случае Cr он менее ярко выражен. В нормальной цианистой серебряной ванне блеска покрытия достигнуть не удалось. Оптимальной частотой УЗ для процесса электроосаждения является 20—50 *кгц*, при этом предотвращается образование стоячих волн, вызывающих брак покрытий. Оптимальная интенсивность УЗ 0,3—0,5 *вт/см²*. При покрытиях благородными металлами применение УЗ обеспечивает беспористость, равномерную толщину осадка, укрупнение структуры. Разницы в рентгеновской структуре и улуч-

шения сцепляемости осадка с основным металлом под действием УЗ не установлено. УЗ вызывает заметное повышение твердости Cr при обработке осадка колебаниями, перпендикулярными к поверхности катода. При покрытиях сплавами под воздействием УЗ можно предположить возможность получения сплавов новых составов, так как потенциалы осаждения различных имеющихся в ванне металлов сдвигаются. Это особенно интересно в произ-ве благородных металлов. Имеется ряд указаний на повышение прочности на разрыв при воздействии УЗ на осадки. Я. Лапин

16234. **Приготовление чистого никеля электролизом хлористого раствора.** Уэсли (Preparation of pure nickel by electrolysis of a chloride solution. Wesley W. A.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 5, 296—300 (англ.)

Описан способ приготовления очень чистого ковкого Ni, заключающийся в электролизе очищ. хим. способом р-ра $NiCl_2$, буферированного H_3BO_3, с применением анодов из сплава Pt-Ir. По мере протекания электролиза электролит пополняется р-ром $NiCl_2$ для поддержания постоянной конц-ии Ni. Общее кол-во примесей, обнаруженных спектральным методом в полученном электролитич. Ni, составляет $\sim 3{,}4 \cdot 10^{-3}$%, причем кол-во C может быть уменьшено термич. обработкой в атмосфере H_2 с $26 \cdot 10^{-4}$% до $9 \cdot 10^{-4}$ %. З. Соловьева

16235. **Развитие никелирования и хромирования с 1945 года.** Оллард (The development of nickel and chromium plating since 1945. Ollard E. A.), Prod. Finish., 1956, **9**, № 7, 116—128 (англ.)

Обзор. Я. Лапин

16236. **Качество электролитических осадков.**—(The quality of electro-deposits.—), Industr. Finish. (Engl.), 1956, **9**, 686, 688—689 (англ.)

Приведены результаты проведения опытного хромирования и никелирования на 2- поточных линиях, в результате чего получены высококачественные осадки, исследованные на вязкость, блеск, наличие внутреннего напряжения. Приведена методика определения толщины покрытия без его разрушения, а также методы контроля состава электролитов. Я. Лапин

16237. **Электрохимическое и химическое повышение стойкости режущего инструмента.** Смыкова В. И., Сб. статей Моск. высш. техн. уч-ща, 1955, **36**, 55—61

Изучалась стойкость инструмента, хромированного в различных условиях. Наилучший результат — увеличение стойкости в 3—4 раза — получен при хромировании в электролите, содержащем (в *г/л*): CrO_3 140; H_2SO_4 1,4; $D_к$—62 *а/дм*, т-ра 58—60°. Оптимальная толщина слоя Cr 6—5 μ. Увеличение стойкости в 2—4 раза наблюдалось также после 5—15-минутного травления в ванне следующего состава: H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 100 *мл*, HNO_3 (уд. в. 1,4) 50 *мл*, $CuSO_4$ 50 *г* и H_2O 1 *л*. С. Кругликов

16238. **Изолированные подвески для нанесения на детали гальванопокрытий.** Миненко В. И., Царихин Д. А., Нечипоренко Н. Н., Пустовалов В. И., Спришевский А. И., Вестн. машиностроения, 1956, № 8, 62—63

Способ изоляции подвесок состоит в очистке поверхности обычными методами, нанесение на подвески изолирующей массы из полихлорвиниловых смол, пластификаторов и стабилизаторов, тепловой обработки изолирующей массы и зачистки контактных концов. Изолируемую часть подвесок на короткое время погружают в изолирующую массу, состоящую из 6 ч. технич. дибутилфталата и 0,16 ч. стабилизатора—стеарата Zn или Pb на 10, ч. игелита (по весу). Тщательно перемешанная сметанообразная масса вызревает 30—50 мин. при комнатной т-ре, после чего наносится на подвески и сушится при постепенном повышении т-ры при 130—170° в течение 20—30 мин. После остывания места контактов оголяются зачисткой ножом или обжигом газовой горелкой. Опыт показал, что применение стабилизаторов необязательно. Этот способ обеспечивает сокращение расхода металла на изготовление подвесок в 1,5 раза, экономию электроэнергии на 30%, увеличение загрузки ванн на 20—25%, сокращение длительности операции на 10%. Я. Лапин

16239. **Рациональные методы нанесения гальванических покрытий на мелкие массовые детали.** Петерс (Rationelle Galvanisierung von Massenteilen. Peters W.), Ind.-Anz., 1956, 78, № 34, 485—488 (нем.)

Описано оборудование, даны фотографии колокольного аппарата барабанного типа, барабанного аппарата колокольного типа, поточной линии из аппаратов барабанного типа, барабанного автомата, аппарата для массового хромирования деталей, колокола для полировки деталей. Н. Короленко

16240. **Зависимость выхода по току от плотности тока при электролизе криолит-глиноземных расплавов.** Антипин Л. Н., Нидеркорн И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 577—583

Описаны лабор. опыты по электролизу криолит-глиноземных расплавов в корундовом тигле. Электролит $NaF : AlF_3 = 3 : 1$ (мол.) с Al_2O_3 16 вес %. Сила тока 1—9 *а* ($D = 0{,}167$—1,5 *а/см²*). Т-ра 1050°. Длительность электролиза 10 мин. Измерен выход по току как функция *D*. Сняты *I* — *V*-кривые. Кривая зависимости выхода по току от плотности тока имеет максимум и минимум (наличие последнего объясняется выделением натрия); максимуму выхода по току на кривых *I* — *V* соответствует скачок потенциала, который истолкован как переход от разряда Al^{3+} к совместному разряду их с Na^+. Экспериментально проверены ф-лы, выражающие зависимость выхода по току от различных факторов. Ф-ла Абрамова не соответствует эксперим. данным, ф-ла Ротиняна соответствует, но до момента выделения Na. В. Зиновьев

16241. **Получение алюминия методом, отличным от электролиза криолит-глиноземных расплавов.** Гинсберг (Gewinnung des Aluminiums unter Umgehung der Kryolith-Tonerde-Schmelzflußelektrolyse. Ginsberg H), Aluminium (DRF), 1956, **32**, № 3, 145—146 (нем.) —

Обсуждены методы получения Al электролизом р-ров его солей в органич. р-рителях. 1. Из натрий-алюминий тетраэтила, 2. Этилбромида и бромида Al. 3. Алюминий-триэтилагалогенид Al + ксилол (при комнатной т-ре, плотности тока 1,0 *а/дм²* с выходом по току 75%). 4. Трифенил-алюминий + $AlCl_3$ + ксилол или $AlCl_3$ + + ксилол (с выходом по току 90%). Галогениды Al вводятся с целью придания алюминий органич. соединению достаточной электропроводности. Более новые электролиты соединения типа $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ или $Na[Al(C_2H_5)_3F] \cdot Al(C_2H_5)_3$, хорошо проводящие ток. Al из них получается чистотой 99,999%. В качестве анода применяют черновой Al или его сплавы. Расход электроэнергии 2—3 *квт-ч/кг*, тогда как при электролизе криолит-глиноземных расплавов 17—18 *квт-ч/кг* и при рафинировании 20—22 *квт-ч/кг*. Электролиты чувствительны к воздуху и могут самовоспламеняться. 6. Рафинирование Al путем перевода его в тетраэтил-алюминий [1] с последующим электролизом с Pb-анодами [2] : [1]. $Al + 3C_2H_4 + 1^1/_2\, H_2 \rightarrow Al\,(C_2H_5)_3$; $2Al(C_2H_5)_3 + NaF \rightarrow NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$; [2]. а) $Pb + 4C_2H_4 + 2H_2 \rightarrow Pb\,(C_2H_5)_4$, б) катодное осаждение Al. 7. Хим. рафинирование без тока по схеме: а) 120° $Al + 3CH_2{=}C(CH_3)_2 + 1^1/_2\, H_2 \rightarrow Al\,(CH_2{-}CH(CH_3)_2)_3 \rightarrow$ б) 150° $[(CH_3)_2 \cdot CH - CH_2]_2 \cdot AlH + (CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow$ в) 250° $\rightarrow 2(CH_3)_2\ C = CH_2 + Al + 1^1/_2H_2$ 8) рафинирование Al через субхлориды по схеме:

$2\,Al + AlCl_3 \underset{600°}{\overset{1200°}{\rightleftarrows}} 3AlCl$. Из обзора делается вывод, что после некоторой исследовательской работы может быть осуществлено рафинирование через органо-алюминевые соединения в технич. масштабе. Высказывается предположение, что возможно в будущем получение Al через алюминийорганич. соединения сможет конкурировать с термич. и методами получения металлов непосредственно из руд. В. Зиновьев

16242. Об электрическом режиме работы электролизных ванн алюминиевых заводов. Мещеряков С. М., Пром. энергетика, 1956, № 6, 14—18

Небольшие отрицательные влияния колебаний тока могут быть устранены такими мероприятиями, как применение соответствующей конструкции ошиновки, уменьшающей влияние магнитных полей, и применение для контроля работы ванны прибора, измеряющего сопротивление ванны (приведена схема такого прибора). Уменьшение колебаний тока на серии может быть достигнуто снижением числа и продолжительностью «вспышек», а также регулированием тока на преобразовательных подстанциях. Для повышения энергетич. показателей работы алюминиевых з-дов упрощения и удешевления оборудования рекомендуются следующие мероприятия: 1) отказ от автоматич. сеточного регулирования; 2) широкое внедрение режима работы электролизных ванн с ограниченным кол-вом «вспышек», максим. сокращение потерь электроэнергии в подине, аноде, ошиновке с тем, чтобы вести работу на больших междуполюсных расстояниях и низких т-рах; 3) непрерывное питание ванн глиноземом; 4) снижение во вновь выпускаемых агрегатах реактивного сопротивления и обеспечение повышения коэфф. мощности агрегатов до 0,95. Г. Артемьева

16243. О прямом электролитическом получении сплавов алюминий-кальций. Бонье (Sur la preparation electrolytique directe d'alliages aluminium-calcium. Bonnier E.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 203—211, discuss. 212 (франц.)

Описан принцип электролитич. получения сплава Al-Ca электролизом чистого алюмината Ca и приведены некоторые новые данные по электролизу различного вида алюминатов Ca, в частности по растворимости Al-соединений в расплавленных солях к влиянию на процессы осаждения сплава Al-Ca и природу осадка вида аппаратуры, т-ры электролиза и пополнения ванны свежими порциями Al-соединений. Процесс осаждения сплава Al-Ca осуществляется при очень малой растворимости применяемых алюминатов и отличается возможностью получения сплавов Al-Ca различных видов, пригодных для прямого применения в качестве восстановления и в качестве сырья для получения чистых металлов. З. Соловьева

16244. Получение металлического галлия из венгерских сортов боксита. Папп, Хейя, Эвенгеш (Extraction du gallium métallique des bauxites hongroises. Papp E., Hejja A., Öveges J.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1956, **14**, № 1—2, 55—78 (франц.; рез. русс., англ., нем.)

Разработаны мокрый аналитич. и спектральный методы анализа Ga при содержании Ca$\sim 10^{-3}$%, по которым произведено определение Ga в сырье, промежуточных и конечных продуктах глиноземных з-дов, работающих по способу Байера. Осуществлено электролитич. получение металлич. Ga на основе обогащения промежуточных продуктов глиноземных з-дов. работающих по способу Байера. Библ. 44 назв. В. Зиновьев

16245. Осаждение титана из титано-кислородных сплавов на меди, железе и малоуглеродистой стали. Ши, Страуминс, Шлектен (Deposition of titanium from titanium-oxygen alloys on copper, iron, and mild steel. Shih S. T., Straumanis M. E., Schlechten A. W.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 7, 395—400 (англ.)

Проводились опыты по покрытию образцов Cu, Fe и малоуглеродистой стали сплавом TiO_x. Последний приготовлялся нагреванием смеси из металлич. пудры титана и TiO_2 в ваккуме в течение 4 час. Полученный порошок засыпался вместе с KCl или NaCl (90% KCl и 10% TiO_x) в железный тигель, помещенный в вакуумную печь. В этот расплав погружался образец и выдерживался 1,5—5 час. при 800—1000°. С повышением т-ры продолжительности выдержки образца в ванне, а также с увеличением содержания Ti в расплаве, увеличивается как толщина покрытия, так и диффузионного слоя. Напротив, с повышением содержания кислорода в расплаве толщина покрытия снижается. Железо покрывается титаном тем лучше, чем меньше в нем углерода. При C > 0,2% процесс покрытия необходимо проводить при т-ре > 1000°. Полученные образцы обладают хорошей коррозионной устойчивостью и высокими механич. свойствами. Б. Лепинских

16246. Распределение электроэнергии между дуговой и шихтовой проводимостями в карбидкальциевой печи., Степанов К. В., Сб. науч. тр., Куйбышевск. индустр. ин-т, 1956, **1**, № 6, 35—41

16247 К. Труды 42-го годичного собрания Американского общества гальваностегов. (Technical proceedings of the 42nd annual convention. Amer. Electroplaters, Soc., Cleveland, Ohio, July 20—23, 1955, Philadelphia, Pa., Westbrook Publ. Co., Inc., 1955, XVI, 255 pp., ill.) (англ.)

16248 К. Гальванотехника. Изд. 2-е, переработ. Бартфаи (Galvanotechnika, 2. jav. kiad. Szerk. Bartfai Bela. Budapest, Müszaki Kiado, 1956, 389 l., 56. 50 ft.) (венг.)

16249 К. Электролитический и химический способы полировки. Тасима (電解研磨と化學研磨. 田島榮・改訂版,產業圖書, 323 頁, 680圓, Сангё тосё, 1954, 323 стр., 680 иен (япон.)

16250 К. Электролитическое получение алюминия. Пер. с русс.. **Машовец В. П., Форсблом Г. В.**, (Elektrolityczne otrzymywanie aluminium. Mašovec V. P., Forsblom G. V. Przekł. z. ros. Stalinogród Wydawn. Górn.—Huth., 1956, 167, 1 nlb. s., il., 11. 20 zł.) (польск.)

16251 Д. К вопросу о влиянии ионов никеля и кобальта на электролиз марганца. Гофман Н. Т. Автореф. дисс. канд. техн. н., Груз. политехн. ин-т, Тбилиси, 1956

16252 Д. Электроосаждение сплавов марганца с металлами подгруппы железа. Гирчене Б. Ю. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии и хим. технологии АН ЛитССР. Вильнюс, 1956.

16253 П. Гальванические элементы. Дайр (Primary electrolytic cell or group of cells. Dyer Clarence A.) [Minneapolis-Honeywell Regulator Co.]. Пат. США 2647155, 28. 07. 53

Описание новой конструкции стандартного элемента Вестона; корпус изготовлен из пластмассы (полистирол, полиэтилен или политетрафторэтилен). В. Лосев

16254 П. Способ получения хлора из хлористого водорода. Лоу, Робертс (Sätt att utvinna klor ur klorväte. Low F. S., Roberts C. P.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Швед. пат. 152040, 25.10. 55

В водн. р-р HCl и низшего хлорида многовалентного металла пропускают O_2 или газы, содержащие O_2, для окисления этого металла, причем газы, отходящие

в процессе окисления, используются для отвода паров воды, образовавшейся в процессе окисления. Затем к р-ру прибавляют HCl (для поддержания конц-ии HCl) и его подвергают электролизу для выделения Cl_2 и восстановления металла (хлорида) в низковалентную ступень. Через р-р опять пропускают O_2 для окисления низковалентного хлорида металла.
К. Герцфельд

16255 П. Устройство для фиксирования положения анода в ваннах с жидким катодом. Веттеборн, Ментель (Einrichtung zur Abstandhaltung der Anode in Elektrolysezellen mit flüssiger Kathode. Wetteborn Willi, Mentel Arthur). Швейц. пат. 297826, 16. 06. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126** № 15, 3457 (нем.)]

Расположенным на дне ванны подставкам из изолирующего материала, на которые опираются аноды, придается заостренная кверху форма. Если подкладки выполняются в виде длинных полос, то им придается форма трехгранной призмы, на верхнюю грань которой опирается изнашиваемая сторона анода, соприкасающаяся с подкладкой лишь по линии. Если подкладки выполняются в виде отдельных подставок, то им придают форму пирамиды или конуса и опора осуществляется лишь на остриях, т. е. в точках. Г. Волков

16256 П. Электросинтез дигидрострептомицинсульфата. Долливер, Семенов (Electrolytic preparation of a dihydrostreptomycin sulfate. Dolliver Morris A., Semenoff Serge) [Olin Mathieson Chemical Corp.)]. Пат. США 2717236, 6. 09. 55

Патентуется способ электрохимич. восстановления солянокислого стрептомицина (I) в электролизере с полупроницаемой диафрагмой. Католит — р-р I, анолит — р-р сильной к-ты. Во время электролиза в катодное пространство добавляется H_2SO_4. Процесс не прекращается до тех пор, пока практически весь дигидрострептомицин не перейдет из солянокислого в сернокислый вследствие переноса Cl^- в анодное пространство.
С. Кругликов

16257 П. Способ проведения электрохимических процессов. Мюллер (Verfahren sur Durchführung elektrochemischer Prozesse. Müller Josef) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler.]. Пат. ФРГ 922945, 31. 01. 55

Предложен способ проведения электролитич. процесса для получения хлоратов, перхлоратов, хроматов, для электрохим. окисления органич. соединений, получения персоединений (надсерной к-ты). Особенностью способа являются весьма высокая конц-ия тока (500, 1000, 5000 и 10 000 *а/л*), достигаемая без применения спец. устройств для охлаждения анодов, путем уменьшения анодных пространств ячеек до 10*см*³ на каждый *дм* длины анода. Длина анодов, окруженных диафрагмами, может колебаться от 0,5 до нескольких *м*. Электроды — узкие ленты, предпочтительно в виде проволоки из хорошо проводящего металла Ag, Al с покрытием из Pt или Pd. Можно помещать пучок из нескольких проволок в одну диафрагму. Пространство между электродами и внутренней стенкой диафрагмы может быть незначительным и должно обеспечивать лишь циркуляцию жидкости. При наличии звездчатых диафрагм пучки могут прилегать к стенкам диафрагмы. Такие ячейки могут соединяться последовательно или параллельно. Электролизер состоит из 70 анодных ячеек, расположенных параллельно между охлаждаемыми Pb-катодами. Ячейка состоит из пористой фарфоровой трубки, внешний диам. 5 *мм*, внутренний 3 *мм*, анод—платинированная Ag-проволока диам. 0,8 *мм*, длиной 1 *м*, электролит — р-р H_2SO_4 (500 *г/л*), т-ра католита 17°, т-ра анолита 24°, сила тока 1000 *а*, конц-ия тока 2000 *а/л* анолита. Напряжение на ячейке 4,5 *в*. В таком электролизере получалось надсерная к-та (30%) с ВТ 75%. При этом получается экономия электроэнергии на 25% по сравнению с известными способами. Я. Лапин

16258 П. Очистка металлов (Glass-to-metal seals) [General Electric co.]. Англ. пат., 721015, 29. 12. 54

Подготовка деталей из железного сплава для серебрения производится путем пескоструйной обработки, отжига для дегазации металла с последующим травлением в течение 5 мин. в р-ре состава (в ч.): конц. HCl 1, конц. H_2SO_4 1, конц. HNO_3 1, H_2O 9, ρ-ра 60—90°. После этого детали промываются в воде, погружаются в смесь 2 ч. H_2SO_4 + 1 ч. HNO_3, вновь промываются и помещаются на 15 мин. в р-р 50 *г/л* NaCN для нейтр-ции.
С. Кругликов

16259. П. Получение твердого медного покрытия гальваническим способом. Мет (Galvanic ploting of hardened copper. Meth Max). Канад. пат. 518403, 15. 11. 55

Метод нанесения Cu на посеребренную поверхность заключается в гальванич. процессе при одновременном распылении на покрываемой поверхности р-ра $CuSO_4$ с добавкой H_3PO_4, служащей для повышения твердости, и воды, в которой суспендированы мельчайшие частички Zn, Fe, Cb, Ni, Co или Cr. Можно применять только те металлы, которые находятся выше Ag в ряду напряжений. И. Ерусалимчик

16260. П. Электроосаждение никеля (Electrodeposition of nickel) [The Harsham Chemical Co.]. Австрал. пат. 200492, 19. 01. 56

Патентуется электролит для получения гладких и блестящих Ni-покрытий, содержащий Ni в виде сульфата, хлорида, сульфамата или фторбората наряду с органич. добавками. Одна из добавок—органич. соединение S типа бензолсульфамида, 2-я—кумарин или его алкильное, ацильное, хлор- или карбоксипроизводное, а 3-я выбирается из числа аминополифенилметановых соединений; четвертичных соединений N, в которых по крайней мере 1 атом C, соединенный с N, является алифатич., а также соединений, соответствующих общим ф-лам: $NH_2[(CH_2)_2NH]_n\ (CH_2)_2\ NH_2$ где $n = 2—40$ и $R(CH_2CH_2O)_nH$, где $n = 10—100$, а R соответствует R′O или R′NH, причем R′ — алкильный или арильный радикал с числом атомов C 1—20. С. Кругликов

16261 П. Электроосаждение сурьмы (Electrodeposition of antimony) [General Motors Corp.]. Австрал. пат. 1624299, 11. 08. 55

Ванна для электроосаждения Sb состоит в основном из водн. р-ра соединения Sb и четвертичной соли щел. металла этилендиаминтетрауксусной к-ты.
М. Мельников

16262. П. Испытание электропокрытий (Procédé pour la fissuration de dépots electrolytiques [L' Aluminium Francais]. Франц. пат. 1087729, 28. 02. 55 [Aluminium DFR, 1956, № 1, 32, 39 (нем.)]

В некоторых случаях желательно выявить тонкие трещины на металлич. покрытиях, особенно, когда они являются трущейся поверхностью. Патентуемый способ (только для хромовых покрытий по легкому металлу, напр. на блоках цилиндров) состоит в нагревании и быстром охлаждении, напр. деталь опускают сначала в горячее (200°), а затем в холодное масло.
Н. Сурков

16263. П. Метод и аппаратура для электроосаждения металлов. Кури (Electroplating method and apparatus. Koury Frederic) [Sylvania Electric Products Inc]. Пат. США 2721834, 25. 10. 55 (англ.)

Аппарат для одновременного нанесения гальванопокрытия на большое число мелких деталей представляет собой контейнер, открытый сверху, на боковых внутренних стенках которого располагаются аноды.

В контейнер помещается металлич. чаша с деталями, имеющая упругие поддерживающие стержни и вертикальный поршневый вибратор. Аппарат снабжен механизмом для подъема чаши при выгрузке и загрузке деталей. И. Ерусалимчик

16264. П. Способ получения криолита из промывных вод и щелоков, содержащих фтористый натрий, за исключением щелоков, которые получаются при извлечении фтора из абгазов ванн с самообжигающимися электродами. Вендт (Verfahren zur Herstellung von Kryolith aus natriumfluoridhaltigen Wasch- und Ablaugen mit Ausnahme solcher, die bei der Rückgewinnung des Fluors aus fluorhaltigen Abgasen von Söderberg-Elektrolyseöfen anfallen. Wendt Günther) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 937285, 5. 01. 56

NaF осаждается AlF_3 в форме криолита. Способ отличается использованием горячего свежеприготовленного р-ра AlF_3, получаемого из тонкой взвесь $Al(OH)_3$ и 80%-ного р-ра. Осаждение криолита ведется путем одновременного введения в смеситель р-ров NaF и AlF_3 при интенсивном перемешивании В. Зиновьев

16265 П. Способ получения фтора из абгазов из ванн с самообжигающимися электродами. Вендт (Verfahren sur Ruckgewinnung des Fluors aus fluorhaltigen Abgasen voni Söderberg-Elektrolyseöfen. Wendt Günther) [Elektrokemisk A. S.]. Пат. ФРГ 940111, 8. 03. 56

Способ извлечения фтора из F-содержащих абгазов электролизеров для произ-ва Al с электродами Зодерберга. Обычно F, находящийся в абгазах в виде HF, SiF_4 и CF_4, связывают в NaF путем обработки абгазов р-ром Na_2Co_3; NaF связывают добавкой AlF_3 в криолит Na_3AlF_6. При этом используется 50—60% NaF даже при избытке AlF_3, который потом загрязняет криолит, что нежелательно для последующего использования криолита. Предлагаемый метод отличается от обычного: 1) использованием свежеприготовленного горячего AlF_3, полученного из $Al(OH)_3$ и 80%-ной HF (к-та); 2) связыванием NaF и AlF_3 в криолит путем одновременного введения в смеситель р-ров NaF и AlF_3 при тщательном и интенсивном перемешивании. Пример: 1600 *кг* $Al(OH)_3$ вводят в 5000—6000 *л* воды, куда затем добавляют 1200 *кг* 80%-ной HF. Т-ра поднимается за счет р-ции до 90—95°. Этот р-р и р-р, содержащий 2000 *кг* NaF, одновременно вводят в смеситель и интенсивно перемешивают. Извлечение F достигает 99%, чистота получаемого криолита 90—98%; длительность процесса 2—3 часа, тогда как по обычному способу извлекают только 52% F при чистоте криолита 60—70% и длительности процесса 3—4 дня. В. Зиновьев

16266. П. Метод приготовления K_2UF_6 для электролиза расплавов Надь, Марден (Method of preparing K_2UF_6 for fused bath electrolysis. Nagy Rudolph, Marden John W.). United States Atomic Energy Commission. Пат. США 2717234, 6.08.55

Метод приготовления K_2UF_6 для электролиза расплава состоит в нагревании окиси U с KFHF при повышенной т-ре. Расплавленный электролит содержит в основном K_2UF_6 и добавки галогенидов щел. и щел.-зем. металлов. В. Зиновьев

См. также: Источники тока: св-ва пиролюзита 14906. Электроосаждение металлов: перенапряжение при осаждении Ag 14896; катодная поляризация при осаждении Ca и Ni 14897; механизм хромирования 14898; напряжение в Ni 14899. Электрохим. произ-ва без выделения металлов: восстановл. амилового спирта 14905; анодные пленки 14910—14912; физ. химия электрофореза 14965; электрохимич. обработка воды 16499

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

16267. Роль химии в исследованиях новых материалов из стекла и стеклопластиков. Бернхард (Chemie und Werkstoff-Forschung. Bernhard Paul), Techn. Rundschau, 1955, 47, № 18, 9-10 (нем.)

16268. О скоростях реакций стеклообразования. VI. Влияние добавок на скорость реакций в исходной содово-известково-кремнеземной шихте. Крёгер Марван (Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. VI. Der Einfluß von Zusätzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines Soda-Kalkstein-Quarz-Grundgemenges. Kröger Carl, Marwan Friedrich), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 7, 275—289 (нем.; рез. англ., франц.)

Скорость р-ций обусловлена появлением жидкой фазы при т-рах, соответствующих инвариантным точкам системы $Na_2O—CaO—SiO_2—CO_2$. Введение добавок влияет на положение инвариантных точек и, следовательно, на скорость р-ций. Описанными ранее методами (определение скорости выделения CO_2 и электропроводности) исследовано влияние на скорость р-ции взаимодействия в смеси соды, извести и кварца с молярным соотношением 1 : 1 : 6 к зависимость ее от т-ры — добавок боя (30%), Na_2SO_4, B_2O_3, H_3BO_3 и $Na_2B_4O_7$, а также замещения части соды на поташ и Li_2CO_3 или же извести на доломит. Изучалось также влияние увлажнения шихты, способа ее приготовления и размера зерен. Показано, что добавка боя не влияет существенно на скорость протекающих р-ций. Ускоряющее действие боя на варку промышленных стекол обусловлено, по-видимому, влиянием его на более поздние стадии образования стекла. При замещении извести на доломит суммарное выделение CO_2 увеличивается вследствие легкой диссоциации $MgCO_3$. Замещение части соды на поташ сильно повышает скорость р-ций, так как при этом становится возможным образование более легкоплавких расплавов. Еще более сильное воздействие, при более низких т-рах, оказывает замещение части соды на Li_2CO_3. При т-рах порядка 800° $CaCO_3$ с SiO_2 и Na_2SO_4 с SiO_2 практически не реагируют. В тройной же смеси скорость р-ций с увеличением содержания Na_2SO_4 сильно возрастает. Добавки Na_2SO_4 в кол-вах, применяемых для осветления, не оказывают заметного влияния на скорость р-ций. Добавки B_2O_3, H_3BO_3 или $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ повышают скорость взаимодействия примерно в одинаковой степени, но слабее, чем добавки поташа. Опыты с увлажненной шихтой показали, что наблюдаемое ускорение взаимодействия обусловлено не каталитич. воздействием паров воды, а более тесным соприкосновением компонентов в шихте. При увеличении степени измельчения компонентов шихты скорость взаимодействия сначала повышается, оказываясь максим. для шихты с размером зерен песка $<240\ \mu$, извести и соды $<130\ \mu$. Дальнейшее измельчение уменьшает скорость взаимодействия. При большем размере зерен спекшийся слой неоднороден и не препятствует выделению CO_2. Влияние спекания можно уменьшить путем перемешивания тонкоизмельченной шихты с 30% воды, осторожного высушивания и раздробления до мелких комочков. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 36581. Ю. Шмидт

16269. Современные методы анализа силикатов. Шрамке (Moderne Methoden der Silikatanalyse. Schramke Eva), Keram. Z., 1956, 8, № 1, 8—11; № 2, 54—57 (нем.)

Обзор новых и быстрых методов анализа силикатов. Н. Година

16270. Определение необходимого количества воды для нормального затворения глинистых материалов. Барщевский Ф., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 8, 27.

Кол-во воды для затворения исчисляется как произведение процентного содержания глинистого в-ва на поправочный коэфф. для данного диапазона содержания глинистого в-ва. Коэфф. расчета получены эмпирич. путем — сопоставлением данных расхода воды на нормальное затворение с содержанием глинистого в-ва на сотнях проб глин. В. Клыкова

16271. Критика диаграмм. Мертен (Kritik am Diagramm. Merten Th. F.), Ziegelindustrie, 1955, 8, № 4, 147—148 (нем.)

Подвергнут критике способ изображения теплового баланса керамич. печей и топок при помощи диаграмм с указанием разветвляющегося потока тепла. Такие диаграммы представляют собой лишь попытку дать моментальную фотографию теплового процесса и не дают действительного понятия о всех происходящих в разное время тепловых явлениях в непрерывных печах, напр. для обжига кирпича. С. Глебов

16272. Поведение материалов (керамики и металлов в условиях термического напряжения). Мансон (Behavior of materials under conditions of thermal stress. Manson S. S.), Repts. Nat. Advis. Comm. Aeronaut., 1954, № 1170, 1—34 p. (англ.)

16273. Некоторые свойства окиси гафния, силиката гафния, гафната кальция и карбида гафния. Кертис, Дони, Джонсон (Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate, and hafnium carbide. Curtis C. E., Doney L. M., Johnson J. R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, № 10, 458—465 (англ.)

HfO_2 по хим. свойствам близка к ZrO_2 и обычно находится в виде примеси в циркониевых рудах (0,5—2%). Было проведено сравнительное изучение свойств HfO_2 и ZrO_2. Для этого были использованы 2 технич. и 2 х. ч. разновидности HfO_2 и ZrO_2: огнеупорность х. ч. $ZrO_2 = 2850 \pm 25°$; технич. $HfO_2 = 2900 \pm 25°$. Рентгенографич. путем установлено, что размеры элементарной решетки HfO_2 немного меньше, чем ZrO_2. Моноклинная разновидность ZrO_2 стабильна до 1000°, а HfO_2 — до 1700°. Уд. вес тетрагональной HfO_2 ~10,01 т. е. больше уд. веса моноклинной на 3,4%, тогда как у ZrO_2 больше на 7,5%. Линейный коэфф. расширения моноклинной $HfO_2 = 5{,}8 \cdot 10^{-6}$; ZrO_2 $8{,}0 \cdot 10^{-6}$. Даже при 1800° кажущаяся пористость образцов из HfO_2 и $ZrO_2 > 10\%$. HfO_2 и ZrO_2 образуют при 1800° непрерывный ряд твердых р-ров. HfO_2 и SiO_2 образуют лишь одно хим.соединение $HfO_2 \cdot SiO_2$, которое кристаллизуется в тетрагональной сингонии. HfO_2, как и ZrO_2, стабилизуется путем добавки 8—20% CaO в куб. модификации и образует с CaO гафнат $Ca—CaO \cdot HfO_2$. В смеси $HfO_2 + 3C$ после прокаливания при 3000° наблюдались кристаллы HfC и иглы графита. HfO_2 как высокоогнеупорный окисел превосходит по свойствам ZrO_2, однако дефицитность HfO_2 и трудность отделения от ZrO_2 препятствуют ее использованию в технике. С. Глебов

16274. О постановке исследовательских работ для промышленности. Честерс (L'encouragement à la recherche productive. Chesters J. H.), Bull. Soc. franc. céram., 1956, № 31, 3—16 (франц.; рез. англ., нем.)

Промышленные исследования должны проводиться в 3 этапа: лабор., полупромышленный и, наконец, внедрение в пром-сть. Соотношение стоимости этапов этих исследовательских работ примерно равно 1 : 10 : 100. С. Глебов

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Иофе*

16275. Стекольная промышленность мира в 1955 году. Кинель (Przemysł szklarski w 1955 r. w świecie. Kinel Stefan), Szkło i ceram., 1956, 7, №9, 236—243 (польск.)

Обзор. Библ. 6 назв. И. Михайлова

16276. Стекольная промышленность в Югославии. Диновский (Industrija stakla u F. N. R. J. Dinovski Voja), Kemija u industriji, 1956, 5, № 7, № 61 (сербо-хорв.)

Сведения из истории развития стекольной пром-сти Югославии и задачи ее по 5-летнему плану. Е. Стефановский

16277. Измерение электрических параметров стекла при высокой температуре и высокой частоте. Кудин В. Н., Лапшин М. С., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1956, № 18, 164—172

Проведено измерение диэлектрич. потерь и диэлектрич. постоянной 2 типов промышленного стекла при нагревании до 650°. Для образования надежных электродов на образцах стекла наносился слой серебряной пасты, которая вжигалась обычным приемом. Операция вжигания повторялась 2—3 раза, так как после 1-го покрытия пленка получалась недостаточно плотной. Восстановленное серебро образует хорошо проводящий спай между электродами и дисками. Для соединения образца, нагреваемого в печи с зажимами куметра, использовался коаксиальный ввод спец. конструкции. Размеры образца (3 × 35 × 35 *мм*) выбирались таким образом, чтобы входная емкость ввода при нормальной т-ре была ~ 50—60 *пф*. Нагрев производился до 600—650°. Т-ра измерялась при помощи термопары, установленной непосредственно на нижнем электроде образца. Полученное в результате измерений изменение электрич. параметров сходно с опубликованными в литературе данными. Н. Павлушкин

16278. Зависимость вязкости силикатных стекол в интервале 10^3—10^7 *пуазов* от химического состава. Охотин М. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 8, 1287—1292

С помощью предложенной автором ф-лы и коэфф., полученных из эксперим. данных, можно вычислить т-ру при заданной вязкости для стекол, содержащих окислы при вязкости $10^3, 10^4, 10^5$ *пуаз* (в %): Na_2O 12—16, CaO 5—12, Al_2O_3 и MgO 0—5, а при вязкости $10^{6,5}$, 10^7 *пуаз* — Na_2O 14—16, CaO 5—9, MgO 0—5, Al_2O_3 1—5. Н. Павлушкин

16279. К определению водоустойчивости стекла по немецкому порошковому—титрационному методу DIN 12111. Вигель. (Zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases nach dem deutschen Grieß-Titrationsverfahren DIN 12111. Wiegel Ernst), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 4, 137—144 (нем.)

Описывается ускоренный метод определения хим. устойчивости стекла с различными усовершенствованиями, касающимися получения стеклянного порошка, промывки его, процесса горячего выщелачивания и титрования для определения щелочей. Исходным критерием для определения водоустойчивости стекла является общее кол-во растворяющихся в воде в-в. Для большинства стекол наблюдается прямая пропорциональность между общей растворимостью и потерей щелочей. При ускоренном способе стекло исследуется в виде порошка со свежими поверхностями излома. Испытуемый порошок должен иметь зерна с одинаковой уд. поверхностью. На испытание идет фракция 0,30—0,50 *мм*. Указывается, что стеклянный порошок подвержен старению с течением времени. Свежий порошок через 2 часа после приготовления выщелачивается

в кол-ве, соответствующем 2,71 *мл* 0,01 н. HCl, через 24 часа 2,58 *мл* 0,01 н. HCl, через 20 дней 2,44 *мл* 0,01 н. HCl. Описываются методика проведения выщелачивания и требования, предъявляемые к чистоте воды и индикаторов. Приводятся кривые зависимости выщелачивания от времени для стекол различных гидролитич. классов. Указывается на преимущества порошкового метода по сравнению с методом испытания сплошной поверхности. В. Мейтина

16280. Термическое расширение натриево-силикатных стекол, содержащих фториды. Варгин В. В., Красоткина Н. И., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 6, 1133—1136

В связи с растрескиванием стекол (С), содержащих фториды, в процессе их отжига проведено исследование их термич. расширения (ТР). Были исследованы простые С системы $Na_2O—SiO_2$ (состава: $Na_2O \cdot 2SiO_2$; $Na_2O \cdot 3SiO_2$; $Na_2O \cdot 4SiO_2$) с добавками от 2 до 12 ч. F на 100 ч. С. Синтез С проводился из чистых материалов. F вводился в виде Na_2SiF_6. Из готовой стекломассы вытягивались палочки диам. 5—6 *мм*, отрезки которых длиною 100 *мм* служили для определения ТР. Измерение ТР проводилось на кварцевом дилатометре с миниметром типа М. Ш. Ш. (шкала в 60 μ с ценой деления 1 μ); путем сочетания миниметра с микроскопом удалось проводить измерения удлинения образца с точностью 0,5 μ. Погрешность определения коэфф. ТР составляла 1—1,5%. Перед измерением С подвергались тепловой обработке до 500 и 700°. Установлено, что т-ра предварительной обработки, время выдержки при этой т-ре и скорость охлаждения фторсодержащих С оказывают резкое влияние на ТР. Различие хода кривых расширения С связано с тем, что в зависимости от режима тепловой обработки выделяются различные продукты кристаллизации кремнезема и в различных кол-вах. Нагревание фторсодержащих С до 860° или длительное выдерживание их при т-ре 680—780° вызывает выделение кристаллов тридимита. Более резкое расширение образцов при 600° объясняется превращением тридимита в кристобалит. Влияние ионов F на ТР авторы объясняют способностью этих ионов замещать в С кислород, в тетраэдрах SiO_4, что вызывает образование участков с разрыхленной структурой С; такое разрыхление под влиянием небольших добавок F вызывает увеличение его ТР и понижение т-ры размягчения. Дальнейшее увеличение кол-ва F приводит к еще большему разрыхлению структуры С, вследствие чего происходит увеличение подвижности ионов и уменьшение вязкости расплава; в результате создается возможность для выделения кристаллов фторида Na; при этом ТР стекла уменьшается, а его т-ра размягчения повышается. Присутствие фторидов Na в заглушенном натриево-силикатном С подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Растрескивание фторсодержащих С авторы объясняют выделением продуктов кристаллизации кремнезема. Н. Павлушкин

16281. Изучение кристаллизации боратных стекол. Сообщение II, III. Мазелев Л. Я., Сб. научн. работ Белорус. политехн. ин-та, 1956, № 55, 19—26, 27—35

II. Исследована кристаллизация стекол в системе $B_2O_3 — MgO — Li_2O$. Все стекла с содержанием $MgO > >15\%$ закристаллизовались. Склонность к кристаллизации показали также стекла с меньшим содержанием MgO — многоборные, малощел. (~2,5% Li_2O). MgO в отличие от BeO, вероятно, не участвует в организации структурной решетки и склонна в известных пределах «отдавать» бору свой кислород, подобно Li_2O, и изменять его координацию. Показано, что на поверхности охлажд. расплава происходит кристаллизация соединения типа $2MgO \cdot B_2O_3$, а также свободной борной к-ты.

III. Исследованы стекла системы $B_2O_3—BeO — MgO$. Все стекла по охлаждении расплава кристаллизовались или давали опалесценцию. В образцах закристаллизованного стекла установлено наличие минерала типа $3BeO \cdot B_2O_3$ и других бериллиевых боратов, а также типа $2 MgO \cdot B_2O_3$. Во всех стеклах обнаружено одновременное выделение свободного B_2O_3, быстро переходящего в гидрат окиси В. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 29431. Н. Павлушкин

16282. О микропористой структуре стекол в связи с окрашиванием их коллоидными красителями. Безбородов М. А., Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-т, 1956, № 55, 3—11

Рассмотрены литературные данные и высказано предположение о том, что возможность колл. окрашивания стекла Cu и Ag, а также и другими колл. красителями, находит свое объяснение в микропористой природе стекла, содержащего в себе субмикроскопич., соединенные между собой пустоты, размеры которых достигают 200 A и более. Н. Павлушкин

16283. Влияние различных соединений железа на светопропускаемость и окраску натриево-кальциево-силикатного стекла. Симпсон (The effect of various iron compounds on the transmission and color of soda-lime-silica glass. Simpson H. E.), Glass Ind., 1956, **37**, № 5, 257—261, 280 (англ.)

Fe вводилось в бой обычного стекла в виде электролитич. Fe, магнетита и бурой окиси Fe в кол-ве 0,1—7,6%. Все стекла плавились в Pt-тиглях при одинаковом режиме нагревания до 1400°, после чего они выливались и отжигались. Каждое стекло анализировалось на содержание закиси Fe и на общее содержание Fe титрованием сернокислым Се. Пропускаемость в крайней УФ-(320—380 *mμ*) и ИК-области (850—1200 *mμ*) была различной. УФ-пропускаемость в стеклах, содержащих Fe_3O_4, была более высокой, а пропускаемость в ИК-области была более низкой, чем в стеклах, содержащих Fe_2O_3. Пропускаемость в области 400—700 *mμ* была приблизительно одинаковой в этих двух стеклах. Пропускаемость стекол, содержавших электролитич. Fe, была значительно меньшей в ИК-(650—750 *mμ*) и в крайней ИК-(800—1200 *mμ*) областях, чем пропускаемсть стекол, содержащих Fe_2O_3 и Fe_3O_4. При высоких конц-иях электролитич. Fe более интенсивно окрашивало стекла. Результаты хим. анализов подтвердили данные спектрального анализа. Fe в закисной форме содержалось в наибольшем кол-ве в стеклах с электролитич. Fe, в наименьшем кол-ве — в стеклах с Fe_2O_3, в то время как стекло с Fe_3O_4 занимало промежуточное положение. А. Бережной

16284. Контроль качества изделий в стекольной промышленности. Тернер (Quality control in the glass industry. Turner W. E. S.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, **3**, № 1, 11—13 (англ.)

Описан контроль стеклоизделий в отношении: а) хорошего вида изделий, включая блеск, прозрачность и отсутствие камней, свилей и т. п.; б) дефектов формования в виде скоплений пузырей, камней, других включений и пятен; в) неизменности веса и объема, распределения стекла на стенках и дне, отсутствия острых краев и пр.; г) удовлетворительного отжига; д) соответствия хим. и физ. свойств назначению стеклоизделия. Н. Павлушкин

16285. Контроль состава листового стекла. Мисцицкая (Kontrola zestawu szkła taflowego. Miścicka M.), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7—8, Biul. IPSiC, 1—4 (польск.)

Переход на определение MgO и CaO комплексонометрическим методом сокращает время анализа с 14 до 2 час. и сокращает время анализа соды, определение которой с фенолфталеином дает правильные ре-

зультаты только тогда, когда сода не содержит кислых карбонатов. Е. Стефановский

16286. Анализ тарных стекол. Кршиж (Analysa obalových skel. Kříž Mojmir), Sklář a keramik, 1956, 6, № 8, 198 (чеш.)

Значительная экономия времени (по сравнению с классич. способом) достигается определением окислов металлов после отделения из одной навески путем разложения сплавлением с содой, SiO_2 и SO_3 и из второй навески разложением с помощью $HF + H_2SO_4$.
Е. Стефановский

16287. Песок для бесцветного стекла. Сегров (Sand for colourless glass. Segrove H. D.), Pottery and Glass, 1956, 34, № 4, 238—239 (англ.)

Описан метод обогащения песков, предназначенных для произ-ва бесцветной стеклянной посуды и содержащих примеси соединений Fe, Cr. 1-я стадия обогащения состоит в пропускании водн. суспензии песка через обдирочный грохот с тем, чтобы отделить крупные, трудно провариваемые зерна кварца. Затем отмучиванием в воде удаляют мелкие частицы песка. Во 2-й стадии обогащению подвергается поверхность кварцевых зерен промывкой их в конц. р-ре к-ты при повышенной т-ре. На практике для растворения применяют разб. р-р HF в присутствии $Na_2S_2O_4$, причем pH суспензии равна 2,7. В заключительной стадии обогащения песок подвергается флотооттирке. При этом в водн. суспензию добавляют в небольшом кол-ве р-р сульфоната в серной к-те (pH 2,0). Сульфонат адсорбируется на поверхности железосодержащих минералов, частички которых становятся не смачиваемыми водой и поэтому всплывают на поверхность раздела воздух — вода. Конечная влажность обогащенного песка доводится до 8%. Содержание Fe в результате обогащения снижается от 0,1—0,2 до 0,06—0,07%, содержание Cr_2O_3 уменьшается от 15 до 3 вес. ч. на 1 000 000 вес. ч. песка.
А. Бережной

16288. Новый прибор для определения толщины стенок полых стеклянных изделий. Рёпер (Ein neuer Hohlglaswändstärkenmesser. Roeper E.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 12, 283 (нем.)

Описаны устройство и принцип действия оптич. малогабаритного ручного прибора, предназначенного для измерения толщины стенок полых стеклянных изделий. Принцип измерения основан на наблюдении за острой кромкой ножа, устанавливающегося на наружной поверхности стенки, и за ее теневым изображением. В окуляре прибора наблюдают два изображения кромки ножа в виде четких теневых границ, находящихся на некотором расстоянии, измеряемом по шкале. Шкала градуирована так, что по величине этого расстояния тотчас же производится отсчет толщины стенки. Точность измерения составляет около ±0,1 *мм*, пределы измерения от 0,2 до 10 *мм*. Прибор может применяться для измерения толщины стенок изделий из бесцветного и любого окрашенного, но прозрачного, стекла. В течение короткого промежутка времени можно обследовать всю наружную поверхность изделия и тем самым получить полную картину распределения стекла в стенке полого изделия. А. Бережной

16289. Светочувствительное стекло. Рейнхарт (Lichtempfindliches Glas (Photosensibles Glas). Reinhart Friedrich), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 6, 208—210 (нем.)

В стекле состава (в %): SiO_2 50—65, окислов щел. металлов 5—15 и BaO 15—45 с небольшим кол-вом Au, CeO_2 и SnO_2, после освещения его коротковолновыми лучами и последующей обработки при 600—700° выделяется дисиликат Ba и металлич. Au, что сообщает стеклу светочувствительность. Замещение BaO на Al_2O_3, B_2O_3 и окислы щел.-зем. металлов препятствует выделению дисиликата бария и связанному с этим помутнению. Для предупреждения слишком сильного глушения рекомендуется вводить эти окислы в ограниченном кол-ве. Введение восстановителей и незначительного кол-ва CeO_2 повышает светочувствительность. Добавка 0,03% SnO_2 или Sb_2O_3 устраняет появление голубой окраски и способствует окрашиванию поверхностного слоя стекла в месте облучения в красный цвет. Интенсивность окрашивания в присутствии SnO_2 или Sb_2O_3 увеличивается с повышением конц-ии Au, а глубина проникновения окраски возрастает с увеличением длительности облучения стекла. Голубые, желтые, оранжевые, красные и пурпуровые стекла содержат в качестве носителей светочувствительности Au, Ag, Cu. Введение 0,001—0,02% Pd обеспечивает получение коричневатых оттенков в стеклах, содержащих 0,01—0,03% Au или 0,03% Ag. Приводятся составы непрозрачных светочувствительных стекол, содержащих Au. Опаловые стекла, содержащие Ag, могут быть получены быстрее и при значительно более низких т-рах, чем стекла, содержащие Au. Светочувствительные стекла, содержащие 10—25% Li_2O, 0,004—0,05% Au, 0,025—0,3% AgCl или 0,04—1% Cu_2O, после облучения и термообработки также становятся непрозрачными в месте облучения. Это обусловлено выделением кристаллов дисиликата Li. Было обнаружено, что непрозрачная часть одного из таких стекол обладает большей растворимостью в разб. HF, чем прозрачная, что сделало возможным легкое и быстрое получение рельефных изображений на этих стеклах без применения трудоемкой шлифовки. Введение Al_2O_3 до 10% повышает степень различия растворимости в HF, облученной и необлученной частей стекла и снижает склонность к кристаллизации. А. Бережной

16290. Синтез составов и изучение свойств стекол с пониженным содержанием щелочей для ряда отраслей стекольной промышленности. Мазелев Л. Я. Сб. науч. работ. Белорус. политехн. ин-т, 1956, № 55, 64—71

Проведены лабор. и заводские испытания новых составов для выработки технич. и посудно-тарного стекла при обычных заводских режимах. Составы стекол (в %): а) SiO_2 71, Al_2O_3 5, CaO 7, MgO 5, Na_2O 12; б) SiO_2 71, Al_2O_3 5, CaO 7, MgO 4, No_2O 11, BaO 2. Стекла устойчивы в хим., механич., термич. и кристаллизационном отношении и позволяют экономить щел. компонент. Н. Павлушкин

16291. Физико-химические свойства шлаковых стекол. Жунина Л. А., Бобкова Н. М., Сб. научн. работ. Белорус. политехн. ин-т, 1956, № 55, 81—87

Выявлены оптимальные кол-ва добавок щел. окислов к шлакам и дана рецептура стекол. Установлено, что шлаки Минской ТЭЦ № 2 могут быть применены для произ-ва черного архитектурно-строительного стекла. Оптимальное кол-во шлака 90%. Добавка окиси Na в кол-ве 10% вводится в виде кальцинированной соды. Варочные и физ.-хим. свойства стекла удовлетворительны.
Н. Павлушкин

16292. О стеклянных волокнах. Тиитола (Lasikuiduista. Tiitola Risto), Tekn. aikakauslehti, 1956, 46, № 12—13, 303—304 (фин.; рез. англ.)

Краткий обзор произ-ва и применения отдельных видов стеклянного волокна. М. Тойкка

16293. Текстильное стеклянное волокно. Лефран (Le verre textile. Lefranc M.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 3, 62 (франц.)

Приведено краткое описание способов получения непрерывного и штапельного стекловолокна и их свойств. А. Пакшвер

16294. Исследование свойств стеклянных волокон. Завадзский, Белявский (Badanie

właściwości włókien szklanych. Zawadzki Antoni, Bielawski Zdzisław), Przem. włókienniczy, 1956, **10**, № 5, 234—239 (польск.)
Приводятся сравнительные данные для разных элементарных стеклянных волокон — толщина, хрупкость, сопротивление разрыву, хим. состав, хим. стойкость. Излагается методика исследования элементарных волокон и тканей. К. Стефановский

16295. Перспективы применения бумаги, упрочненной стекловолокном. Моррисон (Fiberglass-reinforced papers offer converters new markets. Morrison W. B.), Paper, Film and Foil Converter, 1955, **29**, № 3, 19—21 (англ.)
Высокопрочные свойства стеклянного волокна (СВ), отличающие его от других волокнистых материалов, обеспечивают применение СВ для изготовления водостойкой бумаги и упаковочной ленты. Описано изготовление СВ и вышеназванных изделий. Бумага из СВ применяется как упаковочно-оберточный материал, для защитных целей (вместо брезента), в с.х. для защиты посевов, для покрытия временных токов и т. д., в строительстве — в качестве обшивочного материала при бетонировании. Лента из СВ применяется при обвязке тюков, заменяя стальные ленты, проволоку, дерево. Е. Гурвич

16296. Технологические свойства минеральной ваты в применении к гидроизоляционным материалам. Будников П. П., Сухова Л. А., Тр. Всес. н.-и. ин-т асбеста, слюды, асбестоцемент. изделий, 1956, № 4, 80—93
Изложена работа по изучению поведения минер. волокна в кровельном картоне. Проводилось сравнительное изучение кровельного картона из минер. ваты, из тряпья и минер. ваты, а также из тряпья, целлюлозы и рядовой макулатуры. Установлено, что минер. вата сильно повышает пористость картона и ухудшает его механич. прочность. Рассмотрены теоретич. соображения о проявлении межволокнистых связей в кровельных картонах. Колебание качеств. показателей картона зависит от уд. поверхности минер. волокна. С увеличением уд. поверхности минер. волокна повышается впитывающая способность картона и улучшается капиллярность. Н. Павлушкин

16297. Разработка стандартных методов испытания полых стеклянных сосудов. Ленерт (Entwicklung von Normprüfverfahren für Hohlglasgefäße. Lehnert Lothar H.), Glastechn.; Ber., 1956, **29**, № 8, 314—318 (нем.; рез. англ., франц.)
Методы должны соответствовать условиям службы сосудов, а также отличаться простотой и давать воспроизводимые результаты. Разбираются вопросы о связи величины допусков и отклонений от стандарта, а также вопросы выбора оптимальных условий испытания, термостойкости и механич. прочности (при испытании на внутреннее давление) полых сосудов. А. Полинковская

16298. Проблемы производства стеклянных трубок. Тулачек (Problémy výroby skleněných trubic. Tuláček Vladislav), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 8, 186—190 (чеш.)
Приводится историч. обзор развития способа Даннера. Дальнейшее развитие его должно идти в направлении полной автоматизации теплового режима печи и подачи шихты в печь с целью обеспечения однородности стекломассы. Е. Стефановский

16299. Растворение силикат-глыбы открытым способом. Безобразов Б., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 6, 24—25
Описан аппарат, который позволяет растворять силикат-глыбу в кусках и не требует ее размола, перемешивания и применения давления или острого пара. Аппарат может быть прозводительностью от нескольких десятков *кг* до нескольких *т* жидкого стекла в сутки. Продолжительность цикла растворения натриевой силикат-глыбы с модулем 2,6—2,65 ~ 2 час. 30 мин., с модулем 2,75—2,8 ~3 час. Н. Павлушкин

16300. Селеновый рубин. Новотный (Selenowy rubin. Nowotny Wacław), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7,—8, 198—203 (польск.)
Селеновый рубин имеет более чистую красную окраску, чем другие виды рубина. Приведены составы и режим варки, при котором особое внимание должно уделяться охлаждению в интервале т-р 1100—1050° с выдержкой 1,5—2 часа. Е. Стефановский

16301. Печь для плавки базальта, применяемого для выработки волокна. Ленер (Pec na tavení čedíče pro výrobu vlakna. Lehner Jan), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 7, 163—164 (чеш.)
Печь имеет длину 2900 *мм*, ширину 1100 *мм*, высоту 1100 *мм*. Базальт, измельченный в куски размером 2—3 *см*, подается через шахту; плавильное пространство имеет объем 0,227 $м^3$. Печь, снабженная 2 горелками и рекуператорами, отапливается природным газом. Расход тепла 1917 *ккал/кг* базальта. Приведена схема теплового баланса печи. Е. Стефановский

16302. Больше чистоты при стеклодувных работах. Клейнтейх (Mehr Sauberkeit bei glasbläserischen Arbeiten. Kleinteich Rudi), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7**, № 6, 224—227 (нем.).

16303. Резервы роста производительности труда в стекольной промышленности БССР. Гольбин Я. А., Сб. науч. работ. Белорус. политехн. ин-т, 1956, № 55, 146—160
Показано, что имеются значительные резервы роста производительности труда при условии комплексной механизации производственных процессов, улучшения организации труда, заработной платы и технич. нормирования и овладения передовыми методами работы. Н. Павлушкин

16304. Влияние конструкции отжигательных печей на продолжительность отжига стеклянных изделий. Попеску (Influenţa caracteristicilor constructive ale cuptcarelor de recoacere a obiectelor de sticlă asupra timpului de recoacere. Popescu Nicolae), Ind. uscara, 1956, **3**, № 7, 289—294 (рум.; рез. русс., нем.).
Рассматривается вопрос о достижении более высокой степени охлаждения и сокращения времени отжига стеклянных изделий путем изменения конструкции отжигательных печей. Дается классификация печей по виду их работы; особо рассматриваются печи непрерывного действия в зависимости от способа передвижения изделий вдоль туннеля. И. Михайлова

16305. Задачи в области плавки в стекольном производстве. Герк (Úkoly v oboru tavení v silikátové výrobě. Goerk Herbert), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 8, 202—203 (чеш.)
Исследования должны вестись в направлениях: повышения т-ры плавки и интенсивности тепловых процессов, разработки новых конструкций печей, определения влияния гранулометрич. состава песка на производительность печей, применения электроплавки для повышения однородности стекла, применения малых добавок радиоактивных или люминесцентных в-в для изучения процесса плавки, автоматич. регулирования работы печей. Е. Стефановский

16306. Применение низкокалорийных топлив в стекольной промышленности. Яблковский, Пуппель (Zastosowanie paliw niskokalorycznych w przemyśle szklarskim. Jabłkowski Janusz, Pupple Zucjan), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 7—8, 206—208 (польск.)
Необходимо располагать стекольные з-ды вблизи

источников низкокалорийного топлива (торф, бурый уголь), готовить кадры для его использования, разработать пригодные для него новые типы газогенераторв, а также методы смешанной пламенно-электрич. варки стекла. Е. Стефановский

16307. **К вопросу о конструкции стекловаренной ванной печи. Степаненко М. Г.,** Стекло и керамика, 1956, № 9, 27—28

При анализе отдельных «узлов» новой печи (РЖХим, 1956, 58842) отмечается ряд недостатков ее, не позволяющих получить на предлагаемой установке, при производительности ее в пределах 100—400 *т/сутки* стекломассы, высококачеств. листовое стекло. М. Степаненко

16308. **Печь для электроплавки стекла. Гелл** (Electric glass melting furnace. Gell A.), Engineer, 1956, **201**, № 5237, 642—643 (англ.)

Рассматриваются факторы, влияющие на процесс электроплавки стекла, и намечаются пути дальнейшего усовершенствования электрич. стекловаренных печей. В современных электрич. печах возможно работать при т-ре до 1640°, тепловой к. п. д. достигает 50—60%, по сравнению с 5—15% для пламенных печей. Повышение производительности электропечей и дальнейшее уменьшение тепловых потерь могут быть достигнуты путем увеличения площади поверхности электродов, что даст возможность работать при максим. производительности на переменном токе обычной частоты; осуществления теплоизоляции наружной поверхности стекломассы в зоне варки и увеличения объема стекла по отношению к площади наружной поверхности стекломассы. При проектировании электропечей, с целью снижения тепловых потерь, необходимо предусматривать, чтобы плавильное отделение имело форму куба. Шихта должна загружаться тонким слоем, покрывающим наружную поверхность коркой нерасплавившейся фритты. Регулирование тока и синхронизация работы загрузчика шихты могут быть автоматизированы с помощью электронного счетчика с применением радиоактивных изотопов Sr. Кол-во огнеупоров, необходимое для электропечей, в 4 раза меньше, чем для пламенных стекловаренных печей. Рабочая кампания электропечи длится обычно свыше 1 года. Хорошее качество стекла достигается применением значительно меньшего кол-ва обесцвечивателей, чем при варке стекла в обычных печах. А. Бережной

16309. **Электрическая стекловаренная печь.—**(An all-electric furnace for the glass industry.—), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 7, 237—238 (англ.)

Фирма British Heat-Resisting Glass Co. Ltd. сконструировала электрич. стекловаренную печь, эксплуатируемую в настоящее время на з-де фирмы в г. Билстон (Стаффордшир). Печь пригодна для варки почти всех промышленных стекол. По сравнению с пламенными печами теплопотери в новой печи значительно уменьшены (на 40—50%). Варка стекла производится в открытом четырехугольном бассейне с помощью металлич. электродов, установленных в двух противолежащих стенках печи. Шихта, загружаемая сверху на стекломассу, покрывает ее в виде сплошного «одеяла», причем образующиеся газы, концентрируясь под ним, образуют изоляционный слой. Поскольку сопротивление в зоне плавления шихты значительно выше, чем в глубинных слоях стекломассы, то силовые линии электротока концентрируются главным образом у пода, способствуя осветлению. Осветленная стекломасса через канал у пода бассейна направляется в выработочную часть печи. Для регулирования подачи электротока и загрузки шихты предполагается применять электронное устройство с использованием радиоактивного Sr и очень чувствительных счетчиков. Сооружение электропечи подобной конструкции обходится дешевле пламенной более чем в два раза. Кроме того, требуется в четыре раза меньше огнеупоров, срок службы их значительно больше. Е. Глиндзич

16310. **Критерий оценки работы стекловаренных ванных печей. Хамптон** (Assessment of the efficiency of glass tank furnaces. Hampton W. M.), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, 1, June, 53—55 (англ.)

Ф-ла для определения расхода тепла *Q*, ранее предложенная Обществом технологии стекла, не совсем верна и не может служить абс. критерием эффективности работы печи. Оценку работы печи предлагается производить на основе сравнения величин термич. к. п. д., обратно пропорционального расходу *Q*. Была найдена приближенная ф-ла, учитывающая размер печи, рабочую т-ру, производительность печи и расход топлива. При некоторых условиях (графоаналитич. расчет) она позволяет учитывать также состав и цвет стекла. Ф-ла справедлива только для еженедельного расчета на протяжении всего рабочего срока службы печи. Не исключена возможность введения в ф-лу поправочного коэфф. на величину площади и хим. состав стекла. Из дискуссии обнаружено, что эта ф-ла не применима для тех периодов работы печи, когда выработка стекла мала или совсем отсутствует. В. Роговцев

16311. **Свойства некоторых испанских глин и их использование для горшков при варке оптического стекла. Сьерва, Андрес** (Properties of some spanish clays and their suitability for optical glass pots. Cierva Piedad de la, Andrés Francisca de), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 5, 191—193 (англ.)

Исследованы глины 20 месторождений Испании в отношении их пригодности для произ-ва горшков, применяемых при варке оптич. стекла. Определены хим. состав, пластичность, спекаемость и огнеупорность глин. Часть глин признана пригодной для произ-ва горшков. Н. Павлушкин

16312. **Пути использования внутрених резервов на Медиашском стеклозаводе «Витрометан». Боздог** (Căile de valorificare a rezervelor interne în fabrica de sticlărie «Vitrometan» din Mediaş. Bozdog G.), Ind. uşoară, 1956, **3**, № 5, 213—216 (рум.)

Указывается ряд мероприятий, осуществление которых позволит увеличить внутренние резервы на стеклозаводе и экономич. эффект, получаемый при их реализации. Я. Матлис

16313. **Влияние на глазури борной кислоты, вымывающейся из фритты. Кривульт, Торнтон** (Effect of soluble boric acid in a frit upon glazes. Krywult E. Z., Thornton Paul E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 6, 234—235 (англ.)

Частичная водорастворимость борной к-ты, содержащейся во фриттах глазурей, может повлечь за собой разрыв глазурного покрова во время обжига и частичное стекание глазури в местах скопления растворимой соли. Указанный дефект удается предотвратить ограничением растворимости борной к-ты. Исходя из первоначального состава фритты, дающей описанный дефект, было изготовлено 7 фритт, отличающихся от исходной изменениями содержания B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2. Наилучший результат был получен путем одновременного уменьшения содержания B_2O_3 и увеличения Al_2O_3 и SiO_2. Мол. ф-ла наилучшей фритты: 0,250 K_2O, 0,376 CaO, 0,374 PbO, 0,2 Al_2O_3, 0,4 B_2O_3, 2,0 SiO_2, растворимая B_2O_3 0,032%. А. Говоров

16314. **Производство белых глазурованных санитарных изделий из огнеупорной глины. Гарг** (Manufacture of fireclay white enamelled sanitaryware. Garg M. K.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1956, **15**, № 1, 48—56 (англ.)

Испытано несколько составов масс ангоба и глазури для изготовления санитарных изделий. Наилучшими оказались составы (в вес. ч.): глины 70, шамота (20—40 меш) 16,0, шамота (40—60 меш) 8, полевого шпата 10; для ангоба: каолина 20, огнеупорной глины 10, кремня 40, полевого шпата 30, мела 3. Ф-ла глазури: K_2O — 0,29 Na_2O—0,015; CaO — 0,46; ZnO — 0,145; BaO — 0,09; Al_2O_3 — 0,40; SiO_2 — 3,50; B_2O_3 — 0,03. М. Серебрякова

16315. Гомогенность стеклообразующей смеси сырых материалов для эмали, ее контроль и влияние на продолжительность интервала сплавления. Варка (Homogenita smaltařského kmene, její kontrola a vliv na dobu tavení. Várka Josef), Chem. průmysl, 1956, 6, № 9, 382—383 (чеш.; рез. русс., англ.)

При помощи эксперим. данных автор показывает, как отражается негомог. состав шихты на продолжительность интервала сплавления. Предлагается простой и быстрый метод контроля однородности шихты, основанный на потенциометрич. титровании щел. компонентов стеклообразующей смеси сырых материалов для эмали. И. Михайлова

61316. Результаты испытаний тонких эмалевых покрытий на скручивание. Майерс, Билл (Torsion results with thin porcelain enamel coats. Myers R. L., Beall F. Wayne), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 5, 184—187 (англ.)

Стальные пластинки покрывались грунтом, затем титановой белой эмалью (ТЭ), ТЭ наносилась также непосредственно на сталь. Определялись толщина покрытия, прочность на удар и угол скручивания. Приведены фотографии приборов для испытания. При увеличении толщины покрытия ТЭ с 0,104 до 0,368 *мм* угол скручивания уменьшался от 136 до 55°. Одновременно снижалась прочность на удар. Наиболее прочны однослойные покрытия ТЭ. Покрытия, состоящие из нескольких слоев ТЭ, более прочны, чем покрытия грунтом и ТЭ. М. Серебрякова

16317. Однослойное эмалирование стали белой эмалью. Петцольд (Die Einschicht-Weißemaillierung direkt auf Stahl. Petzold Armin), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 5, 164—166 (нем.)

Для однослойного покрытия особенно пригодны успокоенные стали, легированные Ti, Zr, Nb или V, у которых отношение Me/C составляет от 5 до 30. Обычные стали требуют спец. обработки, которая сводится к разрыхлению поверхности металла. Применяется травление в 6%-ном р-ре H_2SO_4 с добавками 0,1% FeS_2 или 0,4% $(NH_4)_2$ S_2O_3, никелевое погружение, а также травление 6—20%-ной HNO_3. Требуется тщательное соблюдение технологич. режима травления, изготовления фритты и шликера. Т-ра обжига выше, чем у обычных эмалей, на 20—30°. Библ. 48 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 72409. М. Серебрякова

16318. Люстры для керамических изделий. Бос (Lustres for ceramic wares. Bose Hiren), Indian Ceram., 1956, 3, № 1, 43—46 (англ.)

Люстровые устойчивые окраски получаются превращением металлов сначала в металлич. мыла-резинаты, линолеаты, нафталаты, которые потом растворяются в таких р-рителях, как терпентин, толуол, нитробензол, бензол, розмариновое или лавендуловое масла. Р-ры металлич. мыл в различных пропорциях смешиваются и после нанесения на изделия и обжига в муфельных печах дают разнообразно окрашенные люстровые эффекты. Даются примерные составы различных люстров. С. Туманов

16319. Вздутие декалько на керамических изделиях. Чайковский (Pryszczenie się kalki ceramicznej. Czajkowski Walenty),Szkło i ceram., 1956, 7, № 7—8, 222—223 (польск.)

Брак от вздутия декалько может быть устранен с помощью ряда предосторожностей — достаточной тонкости слоя лака, тщательного перевода узоров на изделие, осторожного обжига, правильной укладки изделий в муфельную печь, свободного удаления печных газов. Е. Стефановский

16320. Украшение блестящим и полированным золотом методом печати через сетку. Шмидт (Glanz- und Poliergold-Dekore im Siebdruckverfahren. Schmidt Boris E.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 14, 329—330 (нем.)

Украшение тонкокерамич. изделий Au-препаратами осуществляется преимущественно с помощью кисти. Отмечаются целесообразность и рентабельность применения для этой цели печати через сетку. Даются отдельные рекомендации по нанесению Au. Так, недопустимо применение широко распространенных при печати красками бронзовых или стальных сеток, так как препараты Au реагируют с ними. Лучшим материалом для сеток при печати Au-препаратами является естественный шелк. Чем тоньше печатью наносится слой золота, тем более блестящей выходит золотая пленка после обжига. Отмечается возможность комбинированной печати Au с красками и обжигом в один огонь. С. Туманов

16321 К. Стекло. Джонс (Glass. Jones Gwyn Owain. London, Methuen; New York, Wiley, 1956, vi, 119 pp., ill., 8 sh. 6d.) (англ.)

16322 К. Химический контроль производства стекла. Пер. с русс. **Панасюк В. И.** (Chemická kontrola výroby skla. Panasjuk V. I. Z rus. Praha SNTL, 1956, 307, (3) s., il., 21.40 Kčs) (чеш.)

16323 К. Таблицы и расчеты для стекольной промышленности. Вольф. Перев. с чеш. (Üvegipari táblázatok és számítások. Csehbol ford. Volf B. Milos. Ford. Budapest, Müszaki Kiadó. 1956, 328 l., ill., 62 ft.) (венг.)

16324 К. Расчет стеклоплавильных печей. Садер (Üvegolvasztó kádkemencek és azok számításai. Száder Rudolf. Budapest, Mérnöki Továbbképző Int. elöadássorozatából, 1956, 155 l., 17 ft) (венг.)

16325 П. Новый состав стекла (Verre de nouvelle composition) [British Thomson Houston Co. Ltd]. Франц. пат. 1098968, 29.08.55 [Verres et refract, 1956, 10, № 1, 18 (франц.)]

Приведены составы стекол с т-рой размягчения ~700°, которые могут применяться для спайки с изделиями из боросиликатного стекла или с некоторыми видами фарфора, обладающими коэфф. расширения $\sim 55 \times 10^{-7}$ (в вес. %): CdO 5—60, ZnO 15—55, B_2O_3 25—45, SiO_2, Al_2O_3 или $ZrO_2 < 10$, щелочи < 5. Примерные составы таких стекол: 1) ZnO 29, CdO 28, B_2O_3 38, Al_2O_3 5; коэфф. расширения 55×10^{-7}; 2) ZnO 38, CdO 29, B_2O_3 28, SiO_2 5; коэфф. расширения 50×10^{-7}. Ст. Иофе

16326 П. Способ осветления стекла (Procédé d'affinage du verre) [Jenaer Glaswerk Schott Gen.] Франц. пат. 1101049, 27.09.55 [Verres et refract, 1956, 10, № 1, 25—26 (франц.)]

Электроплавка оптич. стекла происходит в горшковой печи при нормальном давлении; во время осветления создается над горшком разрежение ~0,7—0,95 *атм*; за процессом осветления наблюдают через спец. глазок; об окончании осветления судят по прекращению выделения пузырей, что происходит обычно через 15—30 мин. Электроды изготовляются из Mo или W, которые при т-ре осветления не выделяют газов. Во избежание возгонки материала электродов применяют переменный ток с частотой >500 пер/сек, а для оптич. стекол частота должна быть $\geqslant 1000$ пер/сек. Ст. Иофе

16327 П. Усовершенствованное закаленное безосколочное стекло. Лон (Perfectionnements aux vitrages de sécurité trempés. Long Bernard) [Cies Réunies des Glaces et Verres Spéciaux du Nord de la France]. Франц. пат. 1099965, 14.09.55 [Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 20—21 (франц.)]

В закаленном плоском или выпуклом листе выделяется какой-нибудь совершенно независимый элемент (НЭ) от остальной части листа таким образом, что трещина, возникающая в листе, не может действовать на НЭ, равно как и всякое повреждение внутри этого НЭ не оказывает никакого влияния на остальную часть листа; при этом в стекле не должно быть никакой видимой деформации. Сначала выделяют в требуемом месте от остальной части листа НЭ путем образования трещин по контуру этого НЭ. Затем закаляют весь лист, включая и НЭ. Во избежание прилипания НЭ в отдельных точках к листу во время нагрева, предшествующего закалке, можно ввести в трещины жидкость, содержащую в расплавленном или взвешенном состоянии твердое в-во, которое остается там после улетучивания жидкости. Р-р кремнийорганич. соединения может также образовать небольшой остаток кремнезема. Закалка должна быть однородной или несколько более сильной в НЭ в целях устранения малейшего просвета между этим элементом и остальной частью листа. Ст. Иофе

16328 П. Способ производства цветных гнутых стекол под вакуумом. Рюдне (Procédé de fabrication de verres bombés teintés sous vide et verres bombés teintés obtenus par ce procédé. Rudnay A. de). Франц. пат. 1075069, 12.10.54 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 1, 23 (франц.)]

По предлагаемому способу устраняется применяемая обычно до окраски под вакуумом очистка стекла. Это достигается путем быстрого переноса гнутого стекла из печи до вакуумного колокола, причем т-ра стекла не должна быть $< 100—400°$, или обработкой стекла без соприкосновения с воздухом как во время гнутья, так и во время транспортировки к вакуумному колоколу, который при этом должен обязательно сообщаться с печью. Экономия времени при данном процессе составляет 1,5 часа по сравнению с обычным способом. Ст. Иофе

16329 П. Способ одновременной физической или химической обработки большого количества малых предметов (Procédé de traitement physique ou chimique simultané de très nombreux petits objets) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1081601, 21.12.54 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 2, 104 (франц.)]

Способ одновременной хим. или физ. обработки большого кол-ва малых предметов (напр., стеклянных бус) состоит в том, что через вертикальный сосуд пропускают жидкость, которая движется снизу вверх с уменьшающейся скоростью вследствие того, что сосуд имеет форму усеченного конуса с перфорированным листом в верхней части. Предметы, поднимающиеся под действием потока жидкости, движутся по сосуду, выносятся из него, могут извлекаться оттуда периодически или непрерывно, если имеется выпускное отверстие в верхней части сосуда. Ст. Иофе

16330 П. Способ получения трещин по всей толщине листового стекла. Лон (Procédé de fissuration d'une feuille de verre à travers son épaisseur. Long B.) [Cies Réunies des Glaces et Verres Spéciaus du Nord de la France]. Франц. пат. 1098579, 8.08.55 [Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 17—18 (франц.)]

Способ состоит в получении невидимых или еле видимых трещин по закрытому контуру всей толщины выпуклого или плоского листа стекла без повреждения его поверхности. Образование трещин начинается с кратковременного резкого местного нагрева вдоль замкнутого контура. Для этого лист накрывают рамкой, состоящей из 2 частей, между которыми заключен контур для трещин, площадь которого остается неприкрытой; затем направляют на рамку излучение источника тепла таким образом, что за период <1 мин. т-ра поверхности стекла не должна превышать 200°; после этого снимают рамку и быстро охлаждают стекло погружением в жидкость, холодным воздухом или другим способом. Трещина по всей толщине листа стекла может быть получена путем нагрева листа на поверхности у начала трещины, облучением или погружением в горячую жидкость. Трещины можно сделать невидимыми, заполняя их жидкостью, имеющей одинаковый со стеклом показатель преломления (напр., синтетич. смолой). Этот материал может применяться для остекления автомобилей. Ст. Иофе

16331 П. Способ декорирования стекла или хрусталя кислотным травлением (Procédé pour produire des décorations sur le verre ou le cristal par la gravure à l'acide) [Villeroy et Boch Keramische Werke Kristallfabrik Wadgassen]. Франц. пат. 1070614, 3.08.54 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 6, 328 (франц.)]

Защитный лак для кислотного травления наносится так же, как это делается при разрисовке стекла красками, но не плотно, а пористыми слоями. Благодаря этому травление стекла происходит на разную глубину, и рисунок получается рельефным. Для того, чтобы повысить пористость защитного покрытия, рекомендуется напыливать на него порошок сурика; при этом эффект травления получается более четким, а прозрачность рисунка уменьшается. Ст. Иофе

16332 П. Способ нанесения рисунка на листовое стекло. Микель (Procédé de peinture sur verre et produit conforme a celui obtenu avec ce procédé ou procédé similaire. Miquel A. P.). Франц. пат. 1067653, 17.06.54 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 6, 322 (франц.)]

Одна сторона стеклянного листа требуемой формы обрабатывается пескоструйкой, затем на эту матовую поверхность наносится рисунок, на который наклеивается защитный лист посеребренной или позолоченной бумаги, служащей фоном для рисунка. Вторая полированная поверхность, являющаяся лицевой стороной, легко поддается очистке. Ст. Иофе

16333 П. Получение защитных покрытий для газосветных ламп, наполненных парами щелочных металлов. Бес, Этцель (Envelоppe pour lampe à vapeur de métal alcalin et procédé de fabrication. Beese Norman C., Etzel Eugène P.) [Westinghouse Electric Corp.]. Франц. пат. 1099367, 5.09.55 [Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 19—20 (франц.)]

Одним из лучших стекол (С) для произ-ва газосветных трубок, работающих с применением паров Cs, является С Корнинг 705 (боросиликатное с коэфф. расширения $\sim 45 \times 10^{-7}$). Устойчивым к парам щел. металлов является С, представляющее собой борат Al и Ba, но это С имеет более высокий коэфф. расширения, чем Корнинг 705. Поэтому промежуточное покрытие изготовляют из С с коэфф. расширения 35×10^{-7}, получаемое из равных кол-в Корнинг 705 и алюмобариево-боратных С. Состав такого С (в вес. %): B_2O_3 22, CaO 12, BaO 20, $Al_2O_3$16, MgO 10, BeO 7, SiO_2 13. Это С тонко измельчают для получения хорошей суспензии в р-ре нитроцеллюлозы в амилацетате. Полученная суспензия наносится на внутреннюю поверхность основного С. Высушенное связующее на основе нитроцеллюлозы улетучивается в процессе расплавления при т-ре, близкой к т-ре размягчения основного С. Затем

повторяют весь процесс, применяя измельченный порошок алюмо-бариево-боратного С для образования внутренней оболочки. Ст. Иофе

16334 П. Усовершенствование способа спайки металла со стеклом (Perfectionnements aux procédés de soudure verre-métal) [Soc. Française Radio-Électrique]. Франц. пат. 1068321, 24.06.54 [Verres et réfract., 1954, 8, № 6, 324 (франц.)]

Для спайки стеклянного цилиндра с плоской металлич. поверхностью основание стеклянного цилиндра разрезают наискось таким образом, чтобы обе части его могли накладываться друг на друга. При расплавлении стекло под небольшим давлением деформируется и равномерно растекается по поверхности металла, вытесняя воздух и газы, которые могут помешать спайке. Средства для разогрева применяют такие же, как в обычной технологии спайки металла со стеклом: паяльную лампу, ВЧ-токи и т. п. Ст. Иофе

16335 П. Заделанная в оправу линза и способ ее изготовления (Lentille de verre avec monture et son procédé de fabrication) [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1100669, 22.09.55 [Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 24 (франц.)]

Стеклянная линза заделывается в оправу из хромистого железа или из какого-нибудь керамич. материала, обладающего более высокой точкой размягчения, чем у стекла. В оправу вводят некоторое кол-во расплавленного стекла, во время охлаждения которого медленно поворачивают линзу вокруг ее вертикальной оптич. оси, во избежание растекания горячего стекла (в случае двояковыпуклой линзы), или вращают быстро вокруг горизонтальной оси (в случае двояковогнутой линзы). Плосковыпуклая линза может быть получена шлифовкой двояковыпуклой. Таким же способом можно изготовлять линзы для электрич. аппаратуры: электрометров, фотодиодов или фототриодов. Ст. Иофе

16336 П. Усовершенствованные стеклянные изделия и способ их изготовления. Рендон (Perfectionnements à des articles de verre et à leur procédé de fabrication. Rindone Guy E.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Франц. пат. 1100666. 22.09.55 [Verres et réfract. 1956, **10**, № 1, 23 (франц.)]

На поверхности стеклянного листа состава (в вес. %): Ag_2O 5--60, B_2O_3 30—85, SiO_2 0—60, Al_2O_3 0—20, можно получать пленку Ag, облучая стекло видимыми или УФ-лучами в присутствии водяного пара при продолжительности экспозиции, выражающейся долями часа. Под действием тепла р-ция идет быстрее. Можно и в темноте получить токопроводящую пленку достаточной толщины, но для ее образования потребуется несколько месяцев. Вначале серебряная пленка не проводит электрич. тока вследствие недостаточной толщины, но по мере протекания процесса пленка делается все толще и начинает проводить электрич. ток. После получения слоя Ag его покрывают тонкой пленкой, не проницаемой для водяного пара; можно защитить поверхность пленки, помещая стеклянную пластинку в сосуд с сухим воздухом или в вакуум Электрич. схема, полученная на основе такого стекла, может применяться для разъединения сигнального приспособления, для замедленного детонатора и т. п. Ст. Иофе

16337 П. Способ нанесения слоя окиси титана на оптические детали. Бринсмейд, Кинан, Кох, Парсонс (Procédé pour l'application d'une couche d'oxyde de titane sur des éléments optiques. Brinsmaid Sarah, Keenan William James, Koch George Julian, Parsons William Frazier) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1099777, 9.09.55 [Verres et refract., 1956, **10**, № 1, 20 (франц.)]

Для нанесения устойчивого и довольно прозрачного слоя TiO_2 с показателем преломления ~2,4 испаряют металлич. Ti (или, что менее желательно, TiO_2) в атмосфере чистого кислорода, который вводится непрерывно для возмещения потерь, получающихся от соединения кислорода с испаряющимся в-вом и от разжижения при его подаче. Разрежение поддерживается в пределах 2×10^{-4}—3×10^{-3} *мм* рт. ст. Этот способ может применяться для нанесения на оптич. деталь покрытий, состоящих из чередующихся слоев соединений с малым показателем преломления (MgF_2 и TiO_2). Соединение с небольшим показателем преломления испаряется при разрежении $<10^{-4}$ *мм* рт. ст. Ст. Иофе

16338 П. Смягчение окраски очковых и ветровых автомобильных стекол и способ их изготовления (Verres de teinte régulièrement dégradée, notamment pour lunettes et pare-brises, et leur procédé de fabrication) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1098591, 8.08.55 [Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 18 (фрнц.)]

Светочувствительное стекло соответствующего состава облучается таким образом, что между стеклом и источником облучения вставляется негатив, смягчающий интенсивность облучения. Стекло затем нагревают до требующейся т-ры, чтобы закрепить полученную окраску. Стекла со смягченной окраской могут подвергаться закалке. Ст. Иофе

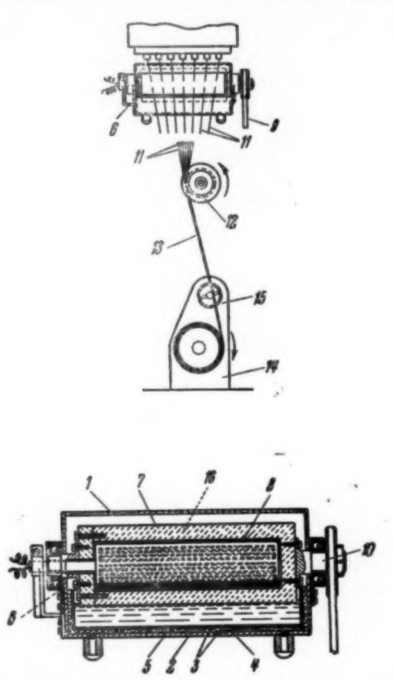
16339 П. Способ и аппаратура для автоматического производства стеклянных пуговиц. Мартелен (Procédé et machine pour la fabrication automatique des boutons en verre. Martelin J.). Франц. пат. 1075591, 18.10.54 [Verres et réfract, 1955, **9**, № 1, 24 (франц.)]

Осветленная стекломасса заливается в горшок, разогретый до требуемой т-ры. Из этого горшка стекломасса подается на прокатные вальцы, снабженные взаимно дополняющими друг друга углублениями. Из стеклянной ленты, проходящей через вальцы, штампуются пуговицы; затем лента проходит через печь, где она нагревается до т-ры, необходимой для прокола пуговиц. Вращение прокатных цилиндров, продвижение ленты и включение дыропробивного пресса синхронизированы. Ст. Иофе

16340 П. Аппаратура для нанесения металлического покрытия на стеклянные волокна. Слейтер, Пьолан (Appareil d'application d-une couche de métal sur des fibres de verre. Slayter Games, Piolenc Gérard de) [Owens Corning Fiberglas Corp]. Франц. пат. 1100236, 19.09.55 [Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 21—22 (франц.)]

Путем нанесения металлич. покрытия на элементарные стеклянные волокна (СВ) можно значительно повысить сопротивление на истирание и изгиб как самих СВ, так и тканей, изготовляемых на их основе. Применяемая для этой цели аппаратура состоит в основном (см. рисунок) из цилиндра *1* и металлич. резервуара *2*, снабженного нагревательной спиралью *3*, заделанной в огнеупорную массу *4*, которая покрыта графитовой оболочкой *5*. Для покрытия СВ применяется, как правило, металлич. цинк с т. пл. ~420°, нагреваемый до т-ры ~450°; вводимый через желоб *6* металл плавится в *2*, в котором находится графитовый цилиндр *7* и неподвижный стержень *8* с нагревательной спиралью. Цилиндр вращается посредством передачи *9* и вала *10* с окружной скоростью 1,5—23 *м/мин*, значительно меньшей скорости вытягивания СВ (900—3000 *м/мин*); при этом СВ *11* увлекают с собой часть расплавленного металла. На желобке ролика *12* СВ собираются в нить *13*, наматывающую на бобину *14*, на которой нить распределяется при помощи раскладчика *15*. Вместо Zn можно применять сплавы Zn с Pb, Al и др. метал-

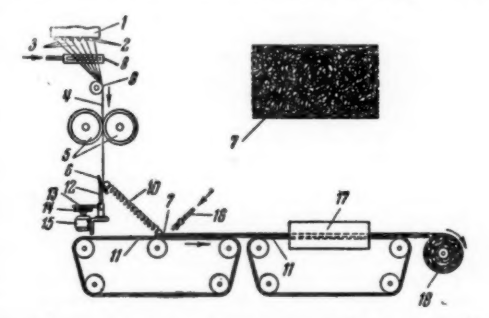
лами. Для предохранения расплавленного металла от окисления можно вводить в камеру над его поверх-



ностью инертный газ (напр., азот) через трубку *16*. С. Иофе

16341 П. Способ производства матов из стеклянного волокна. Фриккерт (Verfahren zur Herstellung von Matten, insbesondere aus Glasfasern. Frickert Philip J.), [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. ФРГ 939083, 16.02.56

Получаемые маты отличаются большой равномерностью по весу, толщине, прочности и пористости. Исходным материалом для стекломатов являются пряди из непрерывного стеклянного волокна (СВ) диам. 0,005—0,02 *мм*. На рис. 1 представлена схема процесса получения стекломатов. СВ *3* вытягиваются из сосуда *1* через фильеры *2* в виде пряди *4* посредством наматывающих цилиндров *5* со скоростью, достаточной для



подачи (при помощи распределяющей пластины *6*) на конвейерную ленту *11*. При прохождении волокон через направляющий валик *8* на них наносится пленка воды, крахмала или желатины до поступления волокон на собирающий ролик *9*. Окружная скорость вытягивающих цилиндров *5* составляет 1500—6000 *м/мин*, благодаря чему СВ обладают такой кинетич. энергией, что при попадании на *6* происходит частичное расщепление *4* на отдельные части, которые закручиваются по винтовой линии *10*. Ширина мата *7* определяется амплитудой качания *6*, а толщина его — скоростью передвижения *11*. Качание *6* над *11* производится посредством вертикального вала *12* с рычагом *13*, приводимыми в движение при помощи эксцентрика *14* от мотора *15*. После укладки пряди на конвейере в виде мата заданной ширины и толщины на нее наносится связующее в-во посредством пульверизатора *16*. После прохождения через сушильную печь *17* стекломат наматывается в виде рулона *18*. В качестве связующего могут применяться фенолформальдегидные или акриловые смолы, полистирол, крахмал, резина и т. п. Степень расщепления пряди на волокна определяется углом, под которым прядь попадает на *6*, а также кол-вом жидкости, подаваемой на *8*. Стекломаты можно уплотнять путем опрыскивания их водой или другой жидкостью перед сушкой, а также пропусканием их через обжимные валики. На рис. 2 изображен характер переплетения прядей в стекломате. С. Иофе

16342 П. Производство синтетического драгоценного камня. Барнс (Synthetic gem production. Barnes Malcom H.) [Union Carbide Canada Ltd]. Канад. пат. 517241, 4.10.55

Предлагается способ выращивания монокристалла синтетич. корунда вдоль оси роста в форме длинного тонкого стержня. Зародышевый кристалл (К) корунда располагают так, чтобы угол оси С у К с осью роста составлял 30—80°, частично расплавляют этот К в пламени и, пропуская порошок Al_2O_3 через пламя, расплавляют и кристаллизуют Al_2O_3 на расплавленной части зародышевого К, постепенно передвигая пламя и К вдоль оси роста К. При этом постепенно Al_2O_3 кристаллизуется и образуется растущий в длину К с той же ориентацией оси С по отношению к оси роста, что и у зародышевого К. В. Шанкий

См. также: Механич. обработка стекла ультразвуком 16060

Керамика

[Редакторы *П. П. Будников, С. В. Глебов, С. И. Горлакина, В. В. Клыкова*

16343. Керамика как конструкционный материал. Смок, Кёниг (Ceramics as basic engineering materials. Smoke E. J., Koenig J. H.), Mech. Engng, 1956, 78, № 4, 315—318 (англ.)

Обзорная статья, для ознакомления инженеров-механиков с основными свойствами керамич. материалов. С. Тресвятский

16344. Технология тонкой керамики. Копка (Technologie jemné keramiky. Kopka Gustav), Sklář a keramik, 1956, 6, № 8, 203—204 (чеш.)

Перечислены проблемы, нуждающиеся в научной разработке. В. Стефановский

16345. Возможности и пределы рационализации в керамической промышленности. Кремер (Möglichkeiten und Grenzen der Rationalisierung in der keramischen Industrie. Cremer G.), Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1956, 33, № 6, 195—196 (нем.)

16346. Преимущества ускоренного метода определения пористости керамических изделий. Желнова Л. Н., Рыбалко В. Г., Сб. студ. науч. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, М., Госторгиздат, 1956, 71—75

Авторы провели параллельные испытания пористости по водопоглощению на 4 фаянсовых и 5 фарфоровых

тарелках: 1) обыкновенным методом 4-часового кипячения в дистилл. воде высушенных при 100—110° образцов; 2) ускоренным методом 30-минутного нагрева образцов при 250° и быстрого погружения на 1 час в холодную дистилл. воду. Средняя пористость, определенная ускоренным методом, имеет несколько бóльшую величину, чем таковая, полученная обыкновенным методом (для фаянса 13,03 и 12,29%, для фарфора 0,07 и 0,06%). Ускоренный метод приближается к обыкновенному по точности и позволяет резко сократить время испытания. А. Говоров

16347. Поверхностное сопротивление беспористых керамических и органических изоляционных материалов в атмосфере с высокой относительной влажностью. Вильямс, Герман (Surface resistivity of nonporous ceramic and organic insulating materials at high humidity with observations of associated silver migration. Williams J. C., Herrmann D. B.), IRE Trans. Reliabil. and Qual. Control, 1956, **6**, Febr., 11—20 (англ.)

Приведены результаты исследования зависимости поверхностного сопротивления ряда керамич. и органич. изоляционных материалов от загрязнения поверхности, напряжения постоянного тока, атмосферы обжига изделий, метода отделки поверхности и металла, используемого в качестве электрода. По уменьшению сопротивления испытанные материалы могут быть расположены в следующий ряд: высокомолекулярные полимеры, глазурованная высокоглиноземистая керамика (с содержанием $Al_2O_3 > 85\%$), стекла и глазурованная керамика, безглазурная керамика, слюда. Измерение поверхностного сопротивления в *Мом* производилось на предварительно очищ. (а иногда прокаленных при 850° в течение 30 мин.) цилиндрич. образцах, выдержанных в атмосфере с относительной влажностью 91 и 100% без напряжения и при напряжении постоянного тока 135 *в* в течение 15—60 дней. Поверхность образцов обрабатывалась различными способами. Нанесение глазури способствует повышению сопротивления. Особенно этот эффект проявляется на глазурованных высокоглиноземистых образцах. Оказалось, что изделия из высокоглиноземистых масс обладают бóльшим сопротивлением, чем изделия из чистого кварцевого стекла. Применение некоторых органич. покрытий (силиконовый лак и др.) также оказалось эффективным. Все испытанные материалы очень чувствительны к загрязнению поверхности, что особенно проявляется во влажной атмосфере. Термообработка в вакууме и в восстановительной атмосфере мало влияет на электрич. сопротивление поверхности. В присутствии влаги под влиянием напряжения постоянного тока наблюдалась миграция Ag по поверхности образцов. При использовании в качестве электродов Pt, Sn, Cu и Pb-Sn-фольги миграции не наблюдалось. Поверхностное сопротивление возрастало, когда явление миграции Ag не имело места. Резкое повышение поверхностного сопротивления достигалось снижением относительной влажности со 100 до 91%. Все испытанные покрытия не обеспечивают устойчивой защиты и резко уменьшают сопротивление при загрязнении поверхности.

А. Борисенко

16348. Значение поверхностного натяжения для керамического литья. Салманг (Die Bedeutung der Oberflächenspannung für das keramische Gießverfahren. Salmang H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 3, 65—72 (нем.)

Поверхностное натяжение является важным, до сих пор малоизвестным свойством керамич. литейного шликера. При медленном заливании шликером гипсовой формы видно, что его струя состоит из отдельных капель, что свидетельствует о наличии значительного поверхностного натяжения. В процессе литья капля образует кольца на поверхности отливок. Гидростатич. давление жидкости, достигнув определенной величины, разрывает находящуюся в натяжении внешнюю оболочку, которую можно уподобить патянутой мембране. Эта мембрана состоит не только из молекул воды, но и высокозаряженных тонких глинистых частиц, которые взаимно отталкиваются друг от друга и прочно примыкают к поверхности капли, не следуя давлению, направленному внутрь. Это ведет к образованию шлиров, нитей, литейных пятен, При рассматривании в лупу поверхности быстро отлитых изделий (в заводской практике) можно видеть горизонтально расположенные кольца, как следствие поверхностного натяжения. Снижение поверхностного натяжения путем добавления в шликер поверхностноактивных в-в резко повышает тиксотропию шликера и делает его практически непригодным к употреблению.

См. также РЖХим, 1956, 75651. С. Туманов

16349. Уплотнение керамических масс при разных способах формования. Хазе, Ланге (Über die Packungsdichte bei keramischer Formgebung. Haase Theodor, Lange Joachim), Silikattechnik, 1956, **7**, № 6, 222—223 (нем.)

Увеличение плотности керамич. масс способствует их лучшему стеканию при обжиге. Путем сравнительного измерения объемных весов высушенных образцов 3 масс, сформованных пластич. и полусухим способами, авторы пытались установить, под каким давлением следует прессовать полусухие массы, чтобы достичь уплотнения, полученного в пластич. массах благодаря действию капиллярных сил воды затворения. Испытуемыми массами были: фарфоровая масса, пластичная глина и эта же глина, смешанная с 70% песка. Прессование производилось или при разных влагосодержаниях и одинаковом давл. в 270 *кг/см*², или под разными давлениями с нулевым и 6%-ным влагосодержаниями. Результаты подтверждают уплотняющее действие воды и показывают, что плотность пластически сформованных образцов фарфоровой массы и пластичной глины можно также достичь сухим прессованием этих масс при 250—300 *кг/см*²; в случае отощенной песком глины это достигается прессованием при 200 *кг/см*² при 6%-ной влажности. Плотность пластически сформованных образцов, быстро высушенных при высокой т-ре, меньше плотности образцов, высушенных медленно при комнатной т-ре. А. Говоров

16350. Выцветы на изделиях от остатков масла на формах при снятии их с капов.— (Efflorescences dues aux huiles de démoulage.—), Ind. céram., 1956, № 476, 126—130 (франц.)

В отдельных случаях на поверхности обожженных тонкокерамич. изделий наблюдается появление выцветов, обязанных остаткам масла на гипсовых формах при съеме их с капов. Опыты спец. нанесения на поверхность отформованных изделий отдельных масел показали, что при сушке отформованных изделий на воздухе выцветов не наблюдается, при искусств. же сушке они выступают. При применении новой смазочной смеси (рыбий жир с керосином) независимо от способа сушки изделий выцветы резко сокращались. В целях объяснения этого явления были проведены пробы с разными смазочными составами: рыбьим жиром, смесью рыбьего жира (25%) с керосином (75%), олеиновой к-той, смесью олеиновой к-ты (30%) с керосином (70%) и с 3 коммерческими смазочными составами. Смазки наносились на изделия как вручную, так и погружением. Опыты позволили сделать следующие выводы. 1. Необходимо избегать смесей органич. и минер. масел. Эта смесь легко устанавливается по йодному числу. 2. Лучше использовать масла легко диффундирующие в массу. 3. Капы лучше смазывать маслами, нежели наносить последние погружением. С. Туманов

16351. **Образование окиси кремния при обжиге фарфора. Мильдс** (Die Bildung von Siliziummonoxyd beim Porzellanbrand. Mields M.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 11, 248—250 (нем.)
Наблюдающееся иногда почернение фарфора при обжиге в карборундовых капселях обычно объяснялось науглероживанием черепка в сильно восстановительной среде. Но установленный поверхностный характер почернения при одновременном отложении на дне капселя и на изделиях пылевидного SiO_2 не находило объяснения. Эйпельтауер (РЖХим, 1956, 7481) доказал возможность образования в восстановительной среде SiO и выделения металлич. Si с частичным последующим окислением при охлаждении SiO в SiO_2 согласно следующих р-ций: 1) $SiO_2 + CO \rightleftarrows SiO + CO_2$; 2) $2SiO \rightarrow SiO_2 + Si$; 3) $2SiO + O_2 \rightarrow 2\ SiO_2$ (при охлаждении). С. Туманов

16352. **Влияние структуры $BaTiO_3$ — керамики на петлю гистерезиса. Хейванг, Шёфер** (Zum Einfluß des Gefüges auf das Hystereseverhalten von $BaTiO_3$ — Keramik. Heywang Walter, Schöfer Rudolf), Z. angew. Phys., 1956, 8, № 5, 209—213 (нем.)

16353. **Удельные теплоемкости сегнетоэлектрической керамики. Данькова** (Specifickà tepla seignetto-elektrických keramik. Daňkovà Jarmila), Ceskosl. časop. fys., 1956, 6, № 4, 485—486 (чеш.)

16354. **Успехи в разработке конденсаторной керамики с малыми диэлектрическими потерями. Херспинг** (Fortschritte in der Entwicklung verlustarmer Kondensatorkeramiken. Hersping Alfons), Elektrotechn. Z., 1956, A77, № 1, 1—6 (нем.)
Диэлектрические потери в керамич. материалах обусловлены релаксационными процессами (кроме потерь на гистерезис в сегнетоэлектриках и потерь проводимости на постоянном токе). Основными керамич. ВЧ-материалами являются стеатит (I), волластонит (II), цирконсодержащая керамика (III), синтетич. слюда (IV), рутилсодержащая керамика (V). I при достаточно тонком помоле обладает $tg\ \delta \leqslant 2{,}5 \cdot 10^{-4}$. II и III обнаруживают более высокую температурную стабильность, чем I. IV получается при р-ции в твердом состоянии, легко поддается механич. обработке, обладает большей термич. стойкостью, чем естественный продукт, $tg\delta$ в пределах от $3 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$. Добавление к рутилу различных окислов может как понижать, так и повышать $tg\delta$. Напр., добавление до 1 мол. % Nb_2O_5 увеличивает проводимость V, а MgO, BaO, CaO — уменьшает. Н. Крайник

16355. **Соединения сурьмы как добавки к диэлектрическим материалам на основе титаната бария. Коффин** (Antimonates as additives to barium titanate dielectric bodies. Coffeen William W.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 4, 154—158 (англ.)
Для улучшения технич. свойств керамич. диэлектриков на основе титаната Ва в их состав вводились соединения Sb: $Na_2Sb_2O_6$, $Li_2Sb_2O_6$, $BaSb_2O_6$, $SrSb_2O_6$, $Mg_2Sb_2O_7$ и $PbSb_2O_6$. Указанные соединения подвергались хим., термич. и рентгеновскому анализам. Установлено, что в них не содержится несвязанных окислов Sb. $BaSb_2O_6$ и $SrSb_2O_6$ устойчивы до 1538° — т-ры их плавления. Остальные соединения диссоциируют в интервале т-р от 1149° (для $PbSb_2O_6$) до 1427° (для $Li_2Sb_2O_6$). Термич. неустойчивость большинства этих соединений не позволяет получать беспористые материалы. Диэлектрич. проницаемость перечисленных выше соединений Sb составляет 5—12. Введение в титанат бария $BaSb_2O_6$, $SrSb_2O_6$, $Na_2Sb_2O_6$, $Li_2Sb_2O_6$ и $PbSb_2O_6$ оказывает примерно одинаковое влияние, вызывая снижение т-ры Кюри. Небольшие кол-ва добавок повышают диэлектрич. проницаемость и снижают фактор потерь. Увеличение содержания добавок снижает диэлектрич. проницаемость. Все добавки, за исключением $Na_2Sb_2O_6$, снижают также и фактор потерь. Добавка $Mg_2Sb_2O_7$ к титанату Ва смещает пик т-ры Кюри в сторону более низких т-р. Введение в титанат Ва соединений Sb в кол-ве 0,5—1,5 мол. % требует повышения т-ры обжига до 1480° для получения плотного черепка. Сурмянокислый Ba, Sr, Na, Mg образуют твердые р-ры с титанатом Ва, вызывая небольшое расширение кристаллич. решетки. А. Борисенко

16356. **Влияние окислов некоторых четырехвалентных металлов на диэлектрическую проницаемость и фактор потерь титаната бария. Маркс, Монсон** (Effect of certain group IV oxides on dielectric constant and dissipation factor of barium titanate. Marks Graham W., Monson Lester), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 8, 1611—1620 (англ.)
Излагаются результаты изучения влияния добавок SiO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2 и ThO_2 на диэлектрич. свойства титаната Ва. Окислы вводились в кол-ве 0,5, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мол. %. Из тщательно перемешанной шихты под давлением 300 *кг/см*^{2} прессовались диски, вес которых после обжига составлял 6—10 *г*. Образцы, содержащие 5—50 мол. % SiO_2 и 20—25 мол. % TiO_2, обжигались при 1200—1250°, а остальные при 1300—1350° в течение 1—2 час. Предполагается, что при обжиге возможно образование новых соединений, напр. в смеси $BaTiO_3 + TiO_2$ могут реализоваться $BaTi_2O_5$, $BaTi_4O_9$ и Ba_2TiO_4. В смесях с SiO_2 могут образоваться силикаты. Перед измерением диэлектрич. проницаемости образцы высушивались при 175° для удаления сорбированной влаги. Измерения производились в интервале т-р 170—30°, причем после каждого понижения т-ры образцы выдерживались 30 мин. до произ-ва измерения. Емкостное сопротивление и потери измерялись при частоте 1000 *гц*. Для получения значений диэлектрич. проницаемости, более близких к истинным, вводилась поправка на пористость материала. Сопоставление найденных экспериментально данных показало, что выше т-ры Кюри зависимость диэлектрич. проницаемости ε от т-ры t может быть выражена ур-нием $\varepsilon = C/(t - \theta)$, где C и θ — эмпирич. константы. В том же интервале т-р применимо также экспоненциальное ур-ние, выражающее зависимость ε от абс. т-ры T: $\varepsilon = a \cdot e^{b/T}$; здесь величины a и b зависят от конц-ии окисла RO_2 в смеси и даются в таблице. Добавка каждого из перечисленных окислов к титанату Ва в кол-ве 0—50 мол. % резко снижает диэлектрич. проницаемость и мало влияет на потери в интервале т-р 170—30°. А. Борисенко

16357. **Нелинейные свойства сегнетоэлектриков при больших напряженностях полей. Ходаков А. Л.,** Ж. техн. физики, 1956, 26, № 1, 51—60
Изучались зависимости диэлектрич. параметров ряда составов твердых р-ров $BaTiO_3$-$BaZrO_3$, $BaTiO_3$-$BaSnO_3$, $BaTiO_3$-$SrTiO_3$, $BaTiO_3$-$PbTiO_3$ в зависимости от напряженности электрич. поля E и т-ры. В кривых зависимости ε от E наблюдался более или менее острый максимум ε_m. Отношение этой максим. величины ε_m к величине диэлектрич. проницаемости, взятой при E, стремящейся к нулю ε_0, изменяется в зависимости от состава. Отношение максим. диэлектрич. проницаемости ε_m при $E = E_m$ к ε при $E \to 0$ (ε_0), возрастает при добавлении к $BaTiO_3$ избытка TiO_2. Наибольшим отношением $\varepsilon_m/\varepsilon_0$, равным 18,5, обладает твердый р-р 90% $BaTiO_3$ — 10% $BaZrO_3$. По мере увеличения E пик ε в точке Кюри вырождается, и т-ра, соответствующая максим. величине ε, все более отличается от т-ры фазового перехода. При достаточно больших E максимум ε исчезает. $tg\ \delta$ в зависимости от E проходит через максимум при $E < E_m$. Для всех твердых р-ров, за исключением некоторых составов твер-

дых р-ров $BaTiO$-$_3PbTiO_3$, реверсивная ε уменьшается с возрастанием напряженности постоянного поля. Влияние прогрева керамики при высокой т-ре (до 700°) и последующее старение особенно сильно проявляются при больших E. После прогрева максим. ε и tg δ соответствуют меньшему значению E. Влияние поля большой E аналогично тепловому прогреву. Скачок коэфф. линейного расширения после прогрева уменьшается; этот коэфф. с течением времени возвращается к прежнему значению. Это связано с тем, что прогрев до высокой т-ры разрушает домены, а образование новых доменов и, следовательно, возникновение механич. деформаций происходит постепенно. Эффект старения и нелинейные свойства проявляются также выше т-ры Кюри. В зависимости мгновенной ε ($\varepsilon_д$) от E имеется максимум. Добавление к $BaTiO_3$ компонентов, уменьшающих тетрагональность решетки, облегчает переориентацию доменов и снижает E_m; $\varepsilon_д$ проходит через максимум при меньшей E. Н. Крайник

16358. **Спекание керамических материалов с постоянными магнитными свойствами. С т е й т с** (Sintering of ceramic permanent magnetic material. S t u i j t s A. L.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 1, 57—74 (англ.)

Описываются постоянные магнитные свойства $BaFe_{12}O_{19}$ гексагональной формы. Для получения лучших магнитных свойств необходимо, чтобы материал обладал высокой кажущейся плотностью и состоял из частиц порядка 1 μ. Спекание не стехиометрич. составов обеспечивает более высокую плотность продукта. Наиболее благоприятными условиями, обеспечивающими получение мелких кристаллов, является возможно высокая скорость нагревания образца и короткая выдержка при конечной т-ре. При спекании наблюдается 2 типа роста кристаллов: непрерывный и прерывный. Последний тип, по-видимому, обязан наличию второй фазы. Значительное улучшение магнитных свойств материала может быть получено при линейном, параллельном расположении гексагональных осей сложных кристаллитов. Практически это может быть достигнуто при прессовании порошкообразной пасты в магнитном поле. Рост кристаллов в процессе спекания значительно изменяет магнитную анизотропию. С. Туманов

16359. **Новое в области ферроэлектричества.**—(What's new in ferroelectricity.—), Ceramic Ind., 1955, 64, № 6, 115—116, 118—120 (англ.)

Кратко излагаются сообщения о ферроэлектричестве, доложенные на совещании, которое было созвано радиотехнич. лабораторией и Керамич. обществом штата Нью-Джерси. Отмечено весьма существенное влияние некоторых соединений ($MgZrO_3$, $CaZrO_3$, $PbTiO_3$, $BaCO_3$) на технич. свойства радиокерамики, изготовляемой на основе титаната Ba. В связи с этим высказана необходимость классификации производимых материалов по их назначению. Методами рентгеновского и нейтронного анализов изучены тонкая структура тетрагонального титаната Ba, изменение структуры при переходе цирконата Pb в антиферроэлектрич. состояние, структура ниобата Cd. Имеется ряд еще нерешенных вопросов, среди которых особое место занимают структурный механизм фазовых переходов, механизм влияния примесей на свойства ферроэлектрич. материалов, изменение свойств твердых р-ров различных соединений перовскитовой структуры от их состава и др. Кратко изложены основные представления о ферроэлектрич. доменах. А. Борисенко

16360. **Склейка фарфора эпоксидными смолами. Д о р о г у ш А. И., К у д р и н а С. А.**, Вестн. электропром-сти, 1956, № 7, 11—16

Сообщается о разработанной Ленинградским филиалом ГИЭКИ технологии прочного соединения отдельных частей обожженного фарфора клеями на основе высокомолекулярных соединений (эпоксидных смол), а именно: диановой смолы, представляющей собой продукт конденсации дифенилпропана с дихлоргидрином глицерина и резорциновой смолы (низковязкий продукт конденсации резорцина эпихлоргидрином). Прочность образцов на растяжение составляла 256 *кг/см²*, а на динамич. изгиб 2,65 *кг/см²*. При воздействии отрицательных т-р применима только диановая смола. Прочность склейки эпоксидными смолами металла с металлом достигает 520 *кг/см²*. Г. Копелянский

16361. **Нитрид бора— новый керамический материал с высокой температурной устойчивостью и хорошими электрическими свойствами. Т е й л о р** (Boron nitride. A new ceramic material with high temperature stability and good electrical properties. T a y l o r K. M.), Mater. and Methods, 1956, 43, № 1, 88—90 (англ.)

Приводятся данные о свойствах изделий из нитрида бора (НБ), причем отмечается, что изделия из НБ устойчивы в средах расплавленного криолита и Al и не смачиваются расплавленным стеклом и некоторыми металлами (кремнием, Al, бронзой); обладают высокими электроизоляционными свойствами и имеют относительно небольшие диэлектрич. потери даже при очень высоких частотах, высокую теплопроводность и низкий коэфф. термич. расширения в направлении, параллельном направлению прессования. Изделия из НБ устойчивы против коррозии хлором до т-ры 700° и не разлагаются в инертной газовой среде или в вакууме до т-ры 1650°. Кроме того, изделия из НБ устойчивы против коррозии в к-тах. Структура НБ напоминает графит, и поэтому он иногда называется «белым графитом» и как графит имеет антифрикционные свойства. Изделия из НБ подобно изделиям из графита легко обрабатываются на станках. Об. вес образцов из горячепрессованного НБ 2,1—2,15 *г/см³* при уд. весе материала 2,25 *г/см³*. Твердость по минералогич. шкале 2. Так как при прессовании изделий из НБ происходит ориентация кристаллов в-ва, векторные свойства изделий зависят от направления измерения. Так напр., предел прочности при изгибе, при приложении нагрузки параллельно направлению прессования, при 18° составляет 1110 *кг/см²*, а перпендикулярно 509 *кг/см²*. Средний коэфф. линейного расширения при 18—980° в направлении, параллельном прессованию, 0,77, а перпендикулярном 7,51 × 10⁶. Диэлектрич. константа материала при 18° 4,15, уд. сопротивление при т-ре 18° $1{,}7 \cdot 10^{13}$, а при 980° $3{,}1 \cdot 10^4$ *ом см*. Отмечается, что из НБ можно изготовлять изделия как без связки, так и изделия комбинированного состава, напр. из смесей НБ и Co, НБ и нитрида кремния и др. С. Тресвятский

16362. **Об исследованиях по вопросу сцепления углеродистого слоя с фарфором. I. Микроструктура и размеры частиц углеродистого слоя. II. Текстура углеродистых слоев. III. Фарфоровые массы и их поверхность. IV. Сцепление углеродистого слоя с фарфором. Б е х е р е р** (Über Untersuchungen zur Klärung des Haftens von Kohleschichten an Porzellan. I. Die Feinstruktur und Teilchen gröben von Kohleschichten. II. Die Textur der Kohleschichten. III. Die Porrzellankörper und ihre Oberfläche. IV. Das Haften der Kohleschicht am Przellan. B e c h e r e r J), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, 205, № 4, 208—216; 217—234; 235—240; № 5, 253—260 (нем.)

I. Беспроволочные высокоомные сопротивления (ВС) в виде фарфоровых цилиндрич. тел, покрытые снаружи слоем углерода, имеют сопротивление в пределах 10—10^{10} *ом*. Покрытие фарфора слоем углерода осуществляется путем термич. разложения углеводородов, напр. гептана при 950°; толщина покрытия (0,2—0,02 μ) за-

висит от длительности термообработки и кол-ва пропущенного газа. Для улучшения сцепления слоя С с фарфором поверхность последнего обрабатывают пескоструйным аппаратом или HF (к-та). Для выяснения вопроса о прочности сцепления С-слоя с фарфором были произведены рентгенографич. исследования микроструктуры: ВС в целом виде; углеродистого слоя, снятого с ВС на токарном станке и специально приготовленного (на стеклянных палочках) углеродистого слоя. Рентгенограммы по первым двум способам сильно затемняются линиями фарфора; лучше всего можно уяснить микроструктуру С-слоя по последнему способу. В зависимости от условий разложения углеводордов в пределах т-р 650—1000° возможно получить на фарфоре сильно блестящий (I), серый блестящий (II) или сажистый (III) слой; I держится на предварительно обработанном фарфоре лучше всего. Размеры частиц I и II: диаметр кристаллитов до 30 А при 950° кристаллиты III имеют те же размеры.

II. Для выяснения текстуры 8 различных видов углеродистых слоев, снятых со стеклянных палочек (I, II, III), были сделаны многочисленные снимки дебаеграмм; съемки производили в расходящемся пучке рентгеновских лучей с различно ориентированных препаратов I, II и III. В результате сравнения дебаеграмм было установлено, что базисные плоскости кристаллитов, медленно отлагающегося углерода (I), ориентированы (с небольшими отклонениями) параллельно поверхности слоя; кристаллиты II расположены беспорядочно, а кристаллы III размещаются со значительными промежутками. Текстурными особенностями слоев объясняется различная интенсивность отражения рентгеновских лучей от граней кристаллитов С. Туманов.

III. Приведены литературные данные о составе фарфора и собственные данные автора по сравнению состояния поверхности гладких, обработанных песком и протравленных HF (к-та) фарфоровых цилиндриков (ФЦ) длиной 25, диам. 4,1 *мм*, подвергающихся науглероживанию поверхности. Наибольшим коэфф. поверхностного трения в жидкости (для сложных этиловых эфиров жирных к-т) обладают ФЦ, травленные 1%-ной HF в течение 15 мин. (на глубину 1—2 μ), за ними следуют ФЦ, обработанные песком, и, наконец, гладкие. Перед науглероживанием поверхности ФЦ следует сначала обрабатывать песком, а затем протравливать 1%-ным р-ром HF. С. Глебов.

IV. Рассмотрены вопросы сцепления углеродистого слоя с фарфором. На гладкой поверхности необработанного фарфора выдающиеся зерна кварца являются местами сцепления, причем лучше сцепляется вторая разновидность С (серый блестящий углерод). Углеродистый слой I типа может быть снят с гладкой поверхности вследствие недостаточно прочного сцепления. На обработанной песком или протравленной поверхности фарфора крепче удерживается также II разновидность; средняя толщина слоя II $\sim$14 μ, I 2,5 μ. Большая толщина слоя II объясняется иной ориентировкой его кристаллитов (колебания угла по отношению к базисной плоскости до 50° против 30° для I разновидности). Большое число неровностей и выдающихся зерен муллита на поверхности протравленного фарфора является причиной хорошего сцепления его с углеродистым слоем. С. Туманов

16363. **Классификация кирпично-черепичных глин по зерновому составу. Барщевский Ф.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 7, 30

Для технологов-производственников может представить интерес классификация глин по зерновому составу при помощи тройных диаграмм: глина—пыль—песок, применяемая в инженерной геологии. Результаты механич. анализа пипеточным методом 800 проб глинистых материалов были нанесены автором на диаграмму и позволили выявить поля глин (пластичной, песчанистой, пылеватой), суглинков (тяжелых, средних, легких), супесей (тяжелых, легких), песка и пылеватых суглинков, супесей и песка. Такая классификация может помочь правильной разработке карьеров и подбору шихты для кирпича и черепицы. А. Говроров

16364. **Влияние химического состава и размера частиц выгорающих добавок на свойства керамических материалов. Остапенко В. Е.,** Сообщ. Сахалинского фил. АН СССР, 1956, № 3, 70—79

Исследовалась возможность получения морозостойкого строительного кирпича, в том числе легковесного, из глин южной части Сахалина и местных выгорающих органич. добавок. На образцах глин 3 месторождений, в которые вводилось 5, 10, 20% торфа, опилок или полукокса (обжиг при 900—950°), определяли линейную усадку, об. вес, водопоглощение, коэфф. морозостойкости и прочность при сжатии. Наибольшую воздушную усадку имели образцы с торфом, наименьшую — с полукоксом, причем с увеличением добавки наблюдалось легкое падение усадки с торфом и резкое падение с полукоксом. Наоборот, огневая усадка росла сильно с увеличением содержания торфа и только слегка с полукоксом, что объясняется легкоплавкостью золы торфа и тугоплавкостью золы полукокса; опилки имели мало влияния на огневую усадку глин из-за незначительной зольности. Наименьшую пористость имели образцы с торфом, наибольшую — образцы с опилками. Механич. прочность была значительно ниже в образцах с полукоксом, чем в образцах с торфом или опилками, что объясняется трещиноватостью, вызванной усадкой глины вокруг частиц полукокса. Морозостойкость повышается введением добавок, но снижается с увеличением их содержания: содержание торфа не должно превышать 10%, опилок и полукокса — $\leqslant$5%, причем последний должен быть введен в зернах $\leqslant$3 *мм*. Выявилось, что коэфф. морозостойкости не может служить показателем морозостойкости при повышенном содержании добавок. А. Говоров

16365. **Применение соли для предупреждения вымерзания кирпича-сырца. Дал, Хиссемёллер** (Bescherming tegen het bevriezen van plastische kleivormlingen door middel van zout. Dal P. H., Hisschemöller F. W.), Klei, 1955, 5, № 2, 47—56 (голл.)

Для предупреждения растрескивания кирпича-сырца при понижении т-ры ниже 0° проведены опыты по увлажненю глины р-ром NaCl. Найдено, что т-ра замерзания воды в сырце, замешанном на солевом р-ре, равна т-ре замерзания чистого водн. р-ра NaCl той же конц-ии. Плохая теплопередача в сырце обусловливает его медленное охлаждение, и потому сырец выдерживает заморозки при т-ре более низкой, чем т-ра замерзания р-ра соли, на котором была замешана глина. При сушке сырца конц-ия соли увеличивается в его поверхностных слоях, что еще более снижает возможность замерзания кирпичей. Практически для предупреждения замерзания сырца при заморозках с т-рой до —4° достаточно прибавления 0,6—0,7% NaCl, считая на сухую глину. К. Герцфельд

16366. **Об оценке снегопроницаемости черепичных кровель. Отсман Р. Э.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, А, № 65, 104—110

Излагается простой лабор. метод быстрого определения снегопроницаемости черепичных покрытий при метелях. Приравнивая воздушный поток к водяному, метод сводится к измерению расхода воды Q, проникающей через стыки черепичного покрытия, образующего дно ящика, в котором поддерживается определенный уровень воды H. В ф-ле Шези: $Q = K\sqrt{H}$, K — модуль расхода, характеризующий плотность покрытия и ста-

новящийся независимым от H при $H \geqslant 15$—16 *см*. Плотность покрытия увеличивается при уменьшении K. Это верно также и по отношению к воздушному потоку со снегом и позволяет классифицировать разные типы черепиц по снегопроницаемости. А. Говоров

16367. Пароувлажнение керамических масс при производстве печных изразцов и строительной керамики. Рольке (Heißaufbereitung keramischer Massen mit Dampf in der Ofenkachel- und Baukeramikindustrie. Rolke Heinz), Silikattechnik, 1956, 7, № 1, 21—23 (нем.)

Исследовалось влияние пароувлажнения на свойства шамотированной массы для печных изразцов. По сравнению с холодным сырцом, для прогретого паром до 60—80° сырца установлено повышение пластичности до 20—25%, прочности до 60%, сокращение сроков сушки на 20—50%. Отмечается возможность сушки прогретого паром сырца при высоких начальных т-рах (>100°) без ухудшения качества изделий. Последний вывод применим лишь для опробованных шамотированных масс, указывая на необходимость дальнейшего исследования влияния плотности и влажности сырца. П. Беренштейн

16368. Фирма «Пасифик клей» улучшила сушку труб. Стьюбер (How Pacific Clay improved their pipe drying system. Stuber Russel W.), Brick and Clay Rec., 1955, 126, № 1, 53—55 (англ.)

Описываются усовершенствования на вновь построенном з-де. Теплый воздух, засасываемый под кровлей здания с помощью подвесных вентиляторов, с силой направляется на изделия, размещенные на полу. Благодаря наличию под полом каналов, по которым движется теплоноситель, пол нагревается до 120—130°; сушка труб идет равномерно. Во избежание потоков воздуха, вызывающих неравномерную сушку и коробление труб, употребляются фанерные перегородки или занавески. Используется отработанное тепло печей. Описывается вкратце аналогичная система сушки на другом з-де, где широко применена блочная система постройки помещения. В. Роговцев

16369. К. п. д. процесса искусственной сушки кирпича. Фачинкани (Il rendimento termico del processo di essiccazione artificiale dei laterizi. Facincani E.), Ind. ital. laterizi, 1956, 10, № 2, 61—66 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описана методика составления теплового баланса сушилки и способ графич. и аналитич. расчета различных величин, входящих в расчет. Приведенные графики и диаграммы дают возможность оценить влияние различных физ. факторов на к. п. д. процесса сушки. И. Смирнова

16370. Перспективы сушки изделий из глины. Снор (Practical aspects of clay product drying. Seanor J. George), Brick and Clay Rec., 1955, 126, № 1, 48—51 (англ.)

Автор статьи порицает современные способы сушки, при которых сушилке отведена роль простого придатка к туннельной печи. Ежегодный убыток в США вследствие брака кирпича по причине недоброкачественной сушки весьма велик. Именно этим объясняется преждевременное старение гладкого строительного кирпича; Поспешно выполненная сушка разрушает образованную порами и капиллярами структуру; кирпич не выделяет дождевую воду и наружный вид здания становится некрасивым. Проявляющиеся при обжиге дефекты (розовая сердцевина, черные пятна на поверхности), разрушение кирпича, находящегося на нижних рядах отчасти можно отнести за счет быстрой сушки. Большое значение имеет описываемая автором особая точка так называемой «равновесной влаги». Рекомендуется разграничивать понятия теоретич. и практич. сушек. Р. Роговцев

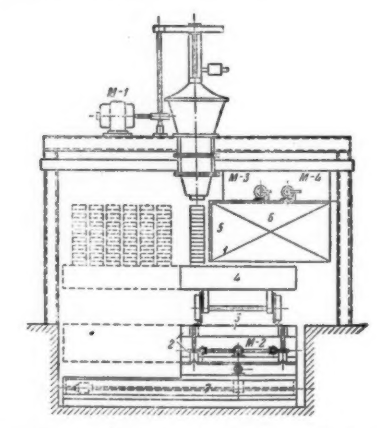
16371. Устранение вредного влияния лессовых включений при производстве кирпича. Рихтер (Odstraňování škodlivého vlivu cicvāru v cihlářských výrobcích. Richter Miroslav), Sbor. Vysoké školy stavit. Brně, 1956, 5, № 1-3, 237—240 (чеш.; рез. нем.)

Описание нового способа устранения вредного влияния лессовых включений при изготовлении тонкостенного кирпича. Предлагается рекарбонизация извести, образующейся при обжиге кирпича. Е. Штейн

16372. О количестве воздуха, которое может быть использовано с вентилятором и без него при шмаухованни в кольцевых печах. Тор (Zum Schmauchbetrieb in Ringöfen. Welche Schmauchluftmengen werden in Ringöfen ohne und mit Schmauchgebläse nutzbar gemacht? Thor P.), Ziegelindustrie, 1954, 7, № 15, 604—605 (нем.)

16373. Производственное оборудование и его компоновка как фактор экономии. Гарв (Layout and equipment as economy factors. Garve T. W.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, 33, № 9, 278—281 (англ.)

Приведена рациональная схема керамич. произ-ва с автоматизированной загрузкой туннельной печи. Из вертикально установленного ленточного пресса выходит глиняный брус. В момент проникновения конца глиняного бруса в зону действия фотоэлемента *1* останавливается мотор М-1, приводящий в действие ленточный пресс. При помощи подъемного устройства *2* передаточная тележка *3* и печная вагонетка *4* поднимаются до соприкосновения пода печной вагонетки с нижним кон-



цом глиняного бруса, тогда мотор М-2 останавливается, а мотор М-3, начинает работать и приводит в действие резательную раму *5*; с помощью мотора М-4 резательный аппарат *6* нарезает кирпич-сырец. Передаточная тележка затем автоматически передвигается, освобождая место для следующего глиняного бруса. Полностью загруженная вагонетка передвигается толкателем *7*. Данное устройство можно применить для изготовления пустотелых блоков, черепицы, дренажных труб и т. п. Л. Плотников

16374. Тепловая изоляция в печи периодического действия для строительных материалов. Пьерфедеричи (Sull'isolamento termico dei forni periodici per materiali da costruzione. Pierfederici Oddo), Termotecnica, 1956, 10, № 8, 307—314 (итал.)

16375. Производственные опыты с несложной климатической установкой в кирпичном производстве. Дюрре (Betriebserfahrungen mit der einfachen

Klima-Anlage in der Ziegelindustrie. Dürre Artur), Silikattechnik, 1954, 5, № 12, 526—527 (нем.)

Вследствие несложного управления и ухода оказались весьма пригодными для практич. применения конструкции, основанные на принципе распыления без использования давления и сопел. Отсутствие трубопроводов, подводящих воду под давлением, дает экономию по капиталовложениям. Простая конструкция для подвешивания способствует быстрой перестановке этого устройства. Предприятия, использующие описываемые климатич. установки, отмечают их хорошие эксплуатационные и технологич. качества. Н. Фельдман

16376. **Последние достижения огнеупорной промышленности (Англии).** Эйклер (Recent developments in the refractories industry. Eichler B.), Refractories J., 1956, № 4, 156—169, discuss. 170—173 (англ.)

Наиболее важным направлением в использовании огнеупоров за последние годы является замена динаса в сводах мартеновских печей основными огнеупорами, широкое применение их в зоне обжига цементных и даже в насадках стекловаренных печей. В основных огнеупорах за последние годы доля магнезита увеличивается, а доля хромита уменьшается, увеличивается применение безобжиговых основных огнеупоров в стальной обойме. Несколько лет назад в Южной Африке были открыты залежи чистого природного силлиманита и начата их эксплуатация. Из этого сырья в Англии изготовляют 2 вида огнеупоров: а) из 100% силлиманита без связки, т-ра обжига 1550°; б) безобжиговые с хим. связкой. Свойства этих видов огнеупоров (в скобках — свойства безобжиговых): хим. состав (в %): Al_2O_3 61—64, Fe_2O_3 0,3—0,5, TiO_2 1—1,8, CaO, MgO следы, щелочи 0,3—0,5; кажущаяся пористость 16—18% (14—17), деформация под нагрузкой 1,75 *кг/см²* при т-ре 1650° 2 ч. 1,2—2% (при 1500° 2 —2,5%), дополнительный рост при 1700° 2 ч. 1,1—1,3% (1,3—1,5%), предел прочности при сжатии 280—420 *кг/см²* (245—315), термостойкость — нагревание при т-ре 1650° в течение 24 час.— после 12 теплосмен потерь в весе не наблюдается. Кратко описано также произ-во высокоответственного динаса в Англии из чистой кремневой гальки, содержащей после промывки 99,2—99,4 SiO_2. Свойства динаса: содержание (вес. %): $SiO_2>97$, $Al_2O_3<0,3$, $TiO_2<0,05$, щелочи $< 0,1$; уд. в. 2,30, пористость кажущаяся 19,5%, истинная 19,8%, об. в. 1,82 *г/см³*, дополнительный рост при 1600° 2 ч. $<0,3\%$, т-ра деформации под нагрузкой 3,5 *кг/см²*: начало $> 1690°$, 5% сжатие $> 1730°$, точность размеров: по длине, ширине и кривизне $\pm 0,5\%$, по толщине $\pm 0,75\%$. В. Злочевский

16377. **О поведении огнеупоров под нагрузкой при высоких температурах.** Эрке (Über das Verhalten feuerfester Baustoffe unter Belastung bei hohen Temperaturen. Ehrcke U.), Tonind.-Ztg, 1956, 80, № 13—14, 220 (нем.)

Образцы размерами 30 × 30 × 100 *мм* 4 видов магнезитовых и 2 форстеритовых огнеупоров были подвергнуты действию высоких т-р до 1700° в печи Таммана без нагрузки и с нагрузкой. При возрастании нагрузки расширение и т-ра начала деформации образцов уменьшались, а дополнительная усадка увеличивалась. До 1100° кажущаяся пористость и газопроницаемость образцов не изменялись, но после нагрева до 1700° без нагрузки резко возрастали. При нагрузке эти показатели проходили через крит. точку, а затем падали. У форстеритовых образцов, не содержащих хромита, резкое увеличение газопроницаемости после нагрева до 1700° без нагрузки объясняется разрыхлением структуры, происходящим за счет роста кристаллов периклаза. А. Говоров

16378. **Путь улучшения качества огнеупоров.** Литваковский А. А. (Droga polepszenia jakósci materiałów ogniotrwałych. Litwakowski A. A.), Szkło i ceram., 1956, 7, № 9, 256—259 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 36681.

16379. **О смачивании огнеупоров стеклом при высоких температурах.** Сингх (Über die Benetzung feuerfester Baustoffe durch Glas bei hohen Temperaturen. Singh U. S.), Tonind.-Ztg., 1956, 80, № 13—14, 229—232 (нем.)

В Германии разработан препарат «ваналь» (Vanal) состоящий из окиси V и глинозема, нанесение которого на поверхность огнеупоров повышает их шлакоустойчивость. Было изучено влияние поверхностной энергии 2 видов расплавленного стекла и «ваналя» на величину контактного угла (КУ), характеризующего смачиваемость шамотного огнеупора расплавом. Чем больше КУ, тем меньше смачиваемость и разъедаемость огнеупора. Величины поверхностного натяжения стекол были высчитаны, пользуясь факторами Дитцеля. КУ измеряли путем фотографирования через объектив микроскопа капли стекла в 0,07 *г*, расплавленной на шамотной подставке, пропитанной и не пропитанной «ваналем». Были получены кривые изменения КУ со сроком выдержки капли до 90 мин. при т-рах 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°. КУ быстро уменьшается в начале выдержки и приближается к постоянной величине в конце. Нанесение на огнеупор «ваналя» значительно увеличивает КУ, что автор приписывает поляризационной способности пятивалентных ионов V_2O_5. Изменение КУ во время выдержки зависит от интенсивности р-ций между стеклом и огнеупором, и может оказаться полезным для сравнения агрессивности стекол, имеющих близкое поверхностное натяжение. А. Говоров

16380. **К вопросу изучения магнезиальных огнеупоров с точки зрения качества исходной окиси магния.** Синянский, Соломон (Contribuţii la studiul refractarelor magnezitice despre calitatea oxidului de magneziu. Siniansky V., Solomon L.), Rev. chim., 1956, 7, № 3, 152—158 (рум.; рез. русск., нем.)

Сделана попытка разработки технич. условий на MgO, применяемую для произ-ва магнезиальных огнеупоров (МО). Приведен хим. состав магнезитов СССР, Англии, Австрии, США, ВНР и РНР. Дано 7 примеров расчета минералогич. состава МО из различных видов сырья, для чего предложен ряд ф-л, основанных на имеющихся данных по изучению системы $MgO—CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$. В заключении приведены следующие технич. условия к обожженному магнезиту для МО: содержание $MgO \geqslant 87\%$; для высококачественных $МО \geqslant 93\%$, для хромомагнезита $\geqslant 94\%$; содержание $Fe_2O_3 \leqslant 10\%$, $Al_2O_3 \leqslant 2\%$, $SiO_2 \leqslant 5\%$, для высококачественных МО $< 3\%$, для хромомагнезита $< 2\%$; $CaO \leqslant 5\%$, для высококачественных МО $< 3\%$, для хромомагнезита $<2\%$. Я. Матлис

16381. **Структура и свойства металлургических шлаков.** Рёнтген, Винтерхагер, Каммель (Struktur und Eigenschaften von Schlacken der Metallhüttenprozesse. I. Viskositätsmessungen an Schlacken des Systems Eisenoxydul—Tonerde—Kieselsäure. Röntgen Paul, Winterhager Helmut, Kammel Roland), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1956, 9, № 5, 207—214 (нем.)

Измерена вязкость синтетич. шлаков систем $FeO—SiO_2$ и $FeO — Al_2O_3 — SiO_2$ с помощью ротационного вискозиметра фирмы «Эппрехт» (Цюрих). Для расплавления шлаков применяли печь Таммана; плавление шлаков производили в тигле из Армко железа. Приведены кривые вязкости шлаков $FeO — SiO_2$ в интервале т-р 1150—1350° для составов 25,0; 29,4; 35,0; 38,0 вес.% SiO_2, а также изотермы вязкости при т-рах на 50 и 100° выше линии ликвидуса для составов от 10 до 40 вес. % SiO_2. Даны эмпирич. ф-лы зависимости

вязкости от т-ры. В системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ определены вязкость при соотношении FeO/SiO_2: 70,5/29,5; 75/25 и 65/35 и добавках Al_2O_3 от 0 до 15 вес. %. В системе $FeO - SiO_2$ макс. вязкость шлаков обнаружена поблизости от состава фаялита; в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ миним. вязкость при 1250° имели шлаки состава $FeO : SiO_2 = 75 : 25$ с добавкой 5% Al_2O_3. А. Леонов

16382. Специальные керамические материалы для металлургии. Егер (Keramische Sonderwerkstoffe für metallurgische Zwecke. Jaeger G.), Metall, 1955, 9, № 9/10, 358—366 (нем.)

Обзор применения в металлургии чистых цветных металлов спец. сверхогнеупоров (ССО), изготовляемых преимущественно з-дом акц. о-ва Дегусса в ФРГ, и взаимодействия ССО с тугоплавкими металлами. Среди ССО за последние годы получили практич. значение следующие: 1) BeO, об. в. ~2,9 *г/см³*, пористость ~6% — для перегонки металлов в вакууме до 2000° и для произ-ва атомной энергии; BeO нельзя применять в присутствии паров H_2O или Cl; 2) электроплавленную MgO (96—99%) широко используют для изготовления тиглей, труб, футеровки печей, как контактный орган при поверхностном сжигании газов и т. п.; MgO сильно летуча при 2000°, а в вакууме — уже при 1600°; 3) CaO применяют в металлургии Pt, где она служит не только для футеровки печи, но и для флюсования примесей, имеющихся в расплаве Pt; 4) Al_2O_3 (>99,5%) — наиболее распространенный ССО; фирма Дегусса изготовляет 4 вида ССО из Al_2O_3 — «дегуссит» Al 23, Al 24, Al 25, отличающиеся по об. весу соответственно 3,8; 3,4; 3,0 *г/см³* и пористости: 5,15, 25%, кроме того, выпускается легковесный ССО Al 66 в виде крошки (по пеноспособу) для теплоизоляции печей; корундовая керамика используется в виде тиглей защитных чехлов термопар, капиллярных трубок, лодочек, чашек, сопел и глиссажных шин для методич. нагревательных печей; 5) Y_2O_3 в смеси с ZrO_2 используют для получения «массы Нернста», которая служит нагревателем для малых электропечей сопротивления до 2000°; 6) стабилизованная ZrO_2 (94—95% ZrO_2+5—6% MgO или CaO) используется в виде тиглей для плавки Pt металлов и сплавов, в форме труб для криптоловых электропечей, для электропечей сопротивления с Mo- и W-нагревателями при т-рах >2000°; в форме кирпича для высокотемпературных печей («дегуссит ZR»); 7) ThO_2, спеченная при 1900°, используется в виде тиглей и в форме нагревателей для сверхвысоких т-р; 8) Cr_2O_3 как добавку к Al_2O_3 («дегуссит ДД22 и ДД23», или «зинтеррубин») применяют в форме шлифовального инструмента, волосильных очков для металлов и сопел; «зинтеррубин» не реагирует (в вакууме) с U до 1900°, с Th до 1825° и с Ti до 1500°; 9) CeS и ThS в виде тиглей подходят для плавки всех металлов, кроме Pt, до т-ры 1800° и для плавки галогенов до 1000°; 10) благородная шпинель $MgOAl_2O_3$ используется в ФРГ в виде тиглей для плавки металлов; 11) из так называемых «керметов» получила некоторое применение композиция $Cr + Al_2O_3$ (в США); 12) силициды $MoSi_2$, WSi_2, $TiSi_2$ и VSi_2 получили некоторое использование как искроустойчивые ССО до т-р 1700° в воздухе и O_2, известно также применение борида Zr в форме труб для защиты термопар (США). С. Глебов

16383. Дополнения к данным об испытаниях шамотного кирпича на текучесть при высоких температурах. Конопицкий, Лоре (Beitrag zum Dauerstandversuch an Schamottesteinen. Konopicky Kamillo, Lohre Wilhelm), Stahl und Eisen, 1956, 76, № 12, 749—756 (нем.)

На основе сравнения результатов работ многих лабораторий рассмотрено влияние различных условий опытов на показатели свойств шамотных изделий при испытании их на текучесть под нагрузкой при высоких т-рах: влияние атмосферы печи, диаметра цилиндрич. образцов, нагревания с предварительно приложенной нагрузкой или без нагрузки, повторного обжига перед испытанием, длительности опыта, т-ры испытания. Предложены следующие оптимальные условия испытания шамотных огнеупоров на текучесть под нагрузкой при высоких т-рах: 1) печь сопротивления с регулируемой газовой атмосферой; 2) размеры испытуемого цилиндрич. образца, диам. 35 *мм*, высота 50 *мм*; 3) штемпель из зинтеркорунда; 4) скорость подъема т-ры образца без нагрузки от 4 до 8° в мин.; 5) по достижении т-ры опыта выравнивание т-ры в течение 1 часа; 6) осторожное приложение нагрузки 2 *кг/см²*; 7) снятие кривой текучести в течение 5 час. и определение суммарного сжатия через 20 час. Т-ры испытания изделий по классам должны быть: высокоглиноземистые—1400°, шамотные АО и А1 (39—44% Al_2O_3) 1350°, АП и АШ (32—39% Al_2O_3) и полукислые класса В 1300°; ниже 32% Al_2O_3 1250°. Библ. 50 назв. А. Леонов

16384. Влияние температуры обжига на свойства шамотного кирпича. Юснер, Дебнем (Effect of firing temperature on the properties of fireclay brick. Eusner G. R., Debenham W. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 4, 151—154 (англ.)

5 партий шамотного кирпича (ШК), обожженного при т-ре 1398°, из которых 2 партии высокоответственного (super-duty) и 3 — ответственного (high-duty), были подвергнуты повторному обжигу при 1430, 1470, 1510 и 1540° с выдержкой в течение 12 час. Две партии высокоответственного ШК были, кроме того, обожжены при 1565 и 1590.° Для обожженных ШК были определены: кажущаяся пористость, об. вес, предел прочности на изгиб, термостойкость по панельному методу, текучесть под нагрузкой 1,75 *кг/см²* в течение 50 час. при 1371° и устойчивость под действием CO в течение 80 час. Большинство свойств ШК (кроме термостойкости) после дополнительного обжига повышается (приведены таблицы и графики). В выводах по работе отмечена необходимость тщательного регулирования т-ры обжига ШК в зависимости от его назначения. А. Леонов

16385. Проблема основной футеровки горячих смесителей. Парнем (Problems connected with basic-lined hot-metal mixers. Parnham H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 5, 339—368 (англ.)

Обсуждаются факторы, влияющие на длительность службы футеровки смесителей и пути повышения ее стойкости. Приведены свойства огнеупоров Англии. Рассмотрены физ.-хим. свойства шлаков и их воздействие на футеровку. А. Леонов

16386. Кирпич «сиалон». Мидзуно (SIALON煉瓦. 水野茂樹), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 698, 513—514 (япон.)

Описан процесс изготовления и приведены свойства 3 видов плотных полукислых изделий, применяемых в Японии для футеровки печей кирпичной пром-сти, вагранок, электролизных ванн для получения металлич. Mg и для вращающихся печей по прямому получению Fe из руд. Изделия марки «сиалон» имеют следующие свойства: огнеупорность 1580—1630°, кажущаяся пористость 12,7—15%; об. в. 2,15 *г/см³*; предел прочности при сжатии 530—670 *кг/см²*; т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1255—1325°. С. Глебов

16387. Распределение пор по величине в огнеупорных изделиях. Конопицкий, Лоре (Die Porengrößenverteilung in feuerfesten Erzeugnissen. Konopicky K., Lohre W.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, 33, № 4, 101—108 (нем.)

Распределение размеров пор в образцах (объемом ~100 *см*³) динасовых, шамотных, хромомагнезитовых и магнезитовых изделий было изучено с помощью метода нагнетания Hg под давлением, повышаемом ступенями. Объем пор измеряли по объему Hg, заполнявшей поры при заданном давлении; путем вычисления определяли эквивалентный диаметр пор. Тем же способом определено распределение пор после испытания изделий на термостойкость в течение 2, 3, 6, 12 и 18 теплосмен. Результаты измерений представлены на диаграммах с указанием размеров и процентного содержания пор. У коксового динаса имеются 2 максимума объемов пор 0,5—2 и 15—20 μ; у сводового динаса — один максимум в пределах 1—4 μ. У шамотных изделий пластич. формования и основных огнеупоров имеется максимум объема пор $>75\ \mu$, а у изделий полусухого прессования еще один максимум в пределах 2—30 μ. После испытания на термостойкость у динасовых изделий резко растет кол-во крупных пор $>75\mu$; у шамотных изделий распределение пор остается почти неизменным. С. Глебов

16388. О производстве динасового кирпича марки «денсил».—(From palaeolithic man to densyl bricks.—), Brit. Steelmaker, 1956, **22**, № 5, 128—130 (англ.)

Приведено описание нового динасового з-да в Остерфилд (Англия), изготовляющего особо плотные динасовые изделия; з-д хорошо механизирован и автоматизирован. С. Глебов

16389. Огнеупоры (сборник). Часть II. Динасовый кирпич для сводов электрических печей. Бьяджотти, Грунго (Antologia dei refrattari. Part II. I mattoni di silice per le volte dei forni elettrici. Biagiotti E., Grungo G.), Ceramica, 1955, **10**, № 2, 41—51 (итал.)

Приведены результаты лабор. испытаний (данные хим. анализа, физ. характеристики, показатели огнеупорности и микроструктура) динасового кирпича, выпускаемого германской (марки A, B, C), английской (марка D) и американской (марка E) пром-стью. Часть I см. РЖХим, 1956, 65755. И. Смирнова

16390. Плотность укладки порошков кокса и ее значение в производстве углеродистых огнеупоров. Муртхи, Сингх (Packing characteristics of coke powders as a factor in the manufacture of carbon refractories. Murthy H. P. S., Singh Rabindar), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 11, A592—A597 (англ.)

Исследована плотность укладки порошков кокса (ПК) и свойства образцов, изготовленных из них на связках из электронного пека (I) и смолы (II). Применяли ПК двух типов: 1) молотые в шаровой мельнице и просеянные через сита с ячейками 0,83 или 0,50 *мм*; 2) синтетич. смеси фракций крупных (—4 + 1,65 *мм*), средних (—0,83 + 0,42 *мм*) и тонких (—0,18 + + 0,044 *мм*). Определены плотность укладки ПК на приборе Уэстман (Westman A. E. R., Hugill H. R., J. Amer. Ceram. Soc., 1930, **13**, 767), кажущаяся пористость, об. вес и предел прочности при сжатии образцов диам. 50, высотой 50 *мм*, изготовленных из ПК на связке I и II, нагретой до 90°, и обожженных при 1250°. Построена треугольная диаграмма плотности укладки двух- и трехкомпонентных смесей ПК. Непрерывные смеси ПК с размером 0,83 и 0,50 *мм* не дают плотной укладки и непригодны для получения плотных углеродистых изделий. В 2-компонентных смесях наибольшая плотность укладки достигнута при соотношении крупных и тонких фракций 60 : 40; в 3-компонентных смесях ПК при соотношении крупной, средней и мелкой фракций, равном 40 : 20 : 40. Из 3-компонентных ПК на связке из I и II (20—30%) при давлении прессования 210 *кг/см*², после обжига на 1250°, получены образцы с об. в. 1,55—1,60 *г/см*³, кажущейся пористостью 20—24% и пределом прочности при сжатии 350—420 *кг/см*². Н. Година

16391. Изучение разрушения огнеупоров в коксовой печи. Ао, Ояма (コークス炉耐火物の侵蝕に關する研究. 青武雄, 尾山竹滋), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 723, 119—125 (япон.; рез. англ.)

Были изучены изменения в хим., минералогич. составе и физ. свойствах динасового и шамотного кирпича после длительной службы в коксовой печи. Образцы динаса из простенка имели уд. в. 2,32—2,35, кажущуюся пористость 23,1—28,3%; содержание (в вес. %): SiO_2 91,75—94,13, Al_2O_3 1,61—2,14, CaO 2,23—3,15; тридимита (в об. %): с коксовой стороны 54; с газовой стороны 66; содержание кристобалита растет по направлению к коксовой стороне. Fe_2O_3 и CaO концентрируются в центре, где их содержание доходит до 4%. Образец динаса из дверного косяка со стороны выдачи кокса отличается конц-ией примесей в холодной части (до 5%); содержание тридимита доходит до 74 об. %. Шамотный кирпич с поверхности сильно растрескался; примеси Fe_2O_3, CaO, MgO, S концентрируются на горячей поверхности; суммарное содержание доходит до 6,5%; S, по-видимому, обнаруживается в форме ультрамарина. С. Глебов

16392. Практические данные о скоростной укладке литых огнеупоров. Томпсон (Practical suggestions for speeding placement of castable refractory. Thompson N. M.), Industr. Heat., 1955, **22**, № 10, 2134, 2136, 2138, 2140, 2142, 2144, 2146 (англ.)

Рассматривается применение для футеровки печей плит, отлитых из огнеупорного бетона на связке из глиноземистого цемента. Описаны особенности конструкции стен и оборудование для скоростной кладки. Срок службы бетонных плит при 1260—1320° достигает нескольких лет. Т. Ряховская

16393. Ориентированные удлиненные кристаллы периклаза в использованных огнеупорных основных кирпичах. Зедничек (Orientierte Periklaslängungen in gebrauchten, feuerfesten basischen Steinen. Zednicek W.), Radex Rundschau, 1956, № 2, 80—86 (нем.; рез. англ., франц.)

При микроскопич. исследовании использованных магнезитовых и хромомагнезитовых кирпичей, составлявших обращенный к огню слой футеровки, наблюдались удлиненные кристаллы периклаза. Для уточнения вопроса о том, являются ли они новообразованиями или обычными кристаллами удлиненной формы, было произведено структурное исследование их с помощью металлографич. микроскопа. Из 300 кирпичей были изготовлены полированные шлифы, дающие возможность измерить кристаллографич. константы исследуемых кристаллов. Сопоставление полученных данных с теоретич. вычислениями показало, что грань (100) куб. кристалла периклаза в использованном огнеупорном кирпиче ориентирована к стороне, соприкасающейся с огнем. Эта ориентировка наблюдается независимо от того, применяется лч кирпич для футеровки мартеновских, вращающихся цементных или других печей. Б. Левман

16394. Производство изделий из карбида кремния (карборунда). Аше (Fabrication de produits de carbure de silicium (Carborundum). Hachet L.), Ind. céram., 1955, № 467, 217—218 (франц.)

Приведены сведения о произ-ве и свойствах карборундовых изделий во Франции. Карборундовые огнеупоры изготовляют на связке из огнеупорной глины 10—50% с добавкой до 1,5% жидкого стекла. Т-ра обжига ~1400°. Содержание SiC колеблется в пределах 90—50%. Для подин нагревательных и коксовых печей изготовляются двуслойные огнеупоры с покрытием поверхности SiC. С. Глебов

16395. Углеродистые материалы при получении карбида кремния. Алферов А. В., Абразивы, 1956, № 15, 13—20

Определена реакционная способность различных видов пекового и нефтяного кокса и антрацита различной зернистости при получении SiC из кварцевого песка и углей в печах типа Таммана; угольная труба печи была предварительно просилицирована. Печь с навеской шихты (из расчета $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$) нагревали каждый раз со скоростью 400° в час до 1860°. Потерю веса навески материалов в угольном тигле определяли по потере веса тигля и шихты. Установлено, что зерновой состав углеродистых материалов влияет на скорость р-ции больше, чем их другие особенности. Измельчение углей повышает их активность. По сравнению с пековым и нефтяным коксом антрацит увеличивает выход SiC вследствие повышенного содержания C в единице его объема. В. Карлин

16396. Слоистые и армированные абразивные инструменты на бакелитовой связке. Шанта (Resin-bonded laminated and reinforced abrasive products. (Abrasives and refractories). Shanta P. L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2495—2499 (англ.)

Для повышения эффективности процесса шлифования, срока службы абразивного инструмента (АИ) и безопасности при эксплуатации во многих случаях АИ на керамич. связке, работающие со скоростью 35 *м/сек*, заменяются АИ на бакелитовой связке. Приведен обзор патентов по упрочнению АИ на бакелитовой связке путем армирования прочными материалами в виде стеклянных тканей, металлич. сеток, найлоновых нитей и др. Описана техника упрочнения АИ на бакелитовой связке послойным нанесением волокнистого войлочного материала, стеклянным волокном, найлоновой нитью и односторонней махровой тканью. Ткань, содержащую абразивное зерно, пропитывают жидкой смолой, подсушивают, разрезают на отдельные кружки, которые по несколько штук помещают в пресс-формы и прессуют в холодном или нагретом состоянии. АИ с применением стеклянного волокна изготовляют следующим образом: абразивное зерно смачивают фурфуролом или фенольной смолой и смешивают с пульверизированной фенольной смолой и наполнителем криолитом. Послойно с дисками из стеклянной ткани (от 1 до 4 шт.) смесь загружают в форму и прессуют в нагретом состоянии. Упрочнение АИ найлоновой нитью производится путем размещения ее в круге в виде непрерывной спирали. В целях повышения гибкости АИ применяют одностороннюю махровую стеклянную ткань с петлями из найлонового волокна. Н. Згонник

16397. Гончарный круг с регулируемой скоростью вращения. Кринг (Electric variable speed drive for a potter's wheel. Kring Walter Donald), Ceramic Age, 1956, **67**, № 4, 40—41 (англ.)

16398. Сушилка для керамических изделий с периодически меняющимся направлением и интенсивностью теплового потока. Марк (Séchoir pour produits céramiques à flux variable inversé. Mark Andre), Ind. ceram., 1956, № 475, 121—122 (франц.)

Дается краткое описание сушилки, в которой поток воздуха сначала подается относительно слабо и затем прогрессивно усиливается. Направление потока за цикл сушки может меняться на обратное до 50 раз, благодаря чему сушка происходит очень быстро и без растрескивания изделий. С. Туманов

16399. Электропечи сопротивления для получения кристаллов синтетической слюды. Нода, Исида, Тамура, Канацу (合成雲母結晶製造實驗用炭素粒抵抗電炉の設計と性能. 野田稻吉, 石田義博, 田村弘治郎, 金津音作), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, **64**, № 721, 45—53 (япон.; рез. англ.)

При эксперим. приготовлении кристаллов синтетич. слюды необходимо, во-первых, расплавить при 1450° смесь сырых материалов до образования прозрачной жидкости и, во-вторых, сохранять это состояние в продолжение многих часов при т-ре, разнящейся от т-ры кристаллизации (~1350°) на несколько десятков градусов. Для получения желательной скорости охлаждения надо точно регулировать т-ру расплава. Во избежание коррозии от расплава тигли изготовляются из высокоглиноземистых материалов и обжигаются при 1650° в криптоловой печи. На основе полученных данных сконструирована и построена печь вместимостью 2 *кг*. Наконец, с учетом точной проверки (теоретич. и практич.) первой опытной печи создана вторая эксперим. установка. Последняя имеет механизм подъема тигля и 2 последовательно соединенных стабилизатора напряжения. Посредством регулировки на этом устройстве напряжения в пределах ±0,05% можно регулировать т-ру в области 1300 — 1400° с точностью ±2—3°. Данные, полученные по работе этой печи, позволили получить эксперим. ф-лу для расхода энергии. Дан тепловой баланс печи. В. Роговцев

16400. Рентабельное применение электронагрева для обжига керамических изделий. Ферре (Wirtschaftliche Anwendung der Elektroheizung zum Brennen von Keramikwaren. Ferré Jean), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, **89**, № 11, 254—259 (нем.)

Дается описание многоканальной печи Готтиньи, которая в зависимости от производительности может иметь 4, 16, 24, 32 или 36 каналов. Меньшего размера печь Готтиньи имеет длину 13,7 *м*, ширину 2,5 *м*, а большая — соответственно 18 и 4,5 *м*. Длительность обжига для половой плитки составляет 33 часа. Бисквитный обжиг облицовочной плитки 8-*мм* толщиной — 26 час. Бисквитный обжиг фаянсовой посуды 20 час. и политой — 16 час. Благодаря точной регулировке т-ры обжига качество продукции получается очень высокое. Высказывается предположение, что область применения этих печей в ближайшее время будет расширяться и охватит политой обжиг хозяйственного фарфора, так как 6-месячная безаварийная эксплуатация этой печи при 1300° открывает возможность использования ее для этой цели. С. Туманов

16401. Туннельная печь с верхним обогревом и нефтяным отоплением.— (Oliestook-tunneloven met bovenverwarming.—), Klei, 1956, **6**, № 1, 25 (голл.)

Туннельная печь фирмы Gibbons Brothers для обжига керамич. блоков имеет длину 104 *м*; длина вагонетки 2,54, ширина 2,29 *м*; блоки загружаются на вагонетках по высоте в 2 ряда с зазором между блоками по всей ширине вагонетки; зазор является камерой горения. В головную часть туннеля поступают газы, отсасываемые вентилятором из зоны охлаждения; в зоне предварительного подогрева газы двигаются сверху вниз для выравнивания т-ры товара; в зоне обжига размещены 20 рядов нефтяных форсунок, направленных в зазоры между блоками на вагонетках. При открывании дверей автоматически прекращается подача нефти в форсунки, а блокировка гидравлич. толкателя позволяет ему ввести вагонетку в печь только при полностью открытой двери. Производительность печи 600 *т* блоков в неделю, в печи одновременно находятся 41 вагонетка с 5,7 *т* товара на каждой при продолжительности цикла обжига 61 час. К. Герцфельд

16402. Сушка дымовыми газами. Бергау (Trocknung mit Rauchgasen. Bergau G.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 16, 584—586 (нем.)

Описываются условия, обеспечивающие правильное горение топлива, а также вредные последствия нарушения режима горения для сушильных установок, ра-

ботающих на дымовых газах. Излагаются основные требования к дымовым газам, предназначенным для сушки. Описываются преимущества и недостатки при измерении влажности дымовых газов психрометром Августа и волосяным гигрометром. Дается анализ причин колебания относительной влажности дымовых газов. Н. Баскина

16403. **Исправление к статье: Каллауер «О целесообразном использовании и оценке топливных шлаков»** (Berichtigung. Kallauer Otakarz), Silikattechnik, 1955, 6, № 11, 494 (нем.)
К РЖХим, 1956, 16857.

16404. **Установки с тепловым насосом для обогреваемых паром машин и теплообменников на предприятиях силикатной промышленности.** — (Dampfumwälzvorrichtungen für beheizte Maschinen und Wärmeaustauscher in den Betrieben der Tonindustrie. wbf.—), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956, 89, № 4, 77—78 (нем.)

Увеличение производительности теплообменных аппаратов, обогреваемых паром, может быть достигнуто за счет удаления воздуха из греющей камеры, а также увеличения скорости движения пара. Эти условия могут быть обеспечены путем применения теплового насоса. Как показывают расчеты, за счет увеличения скорости пара коэфф. теплопередачи и производительность аппарата могут быть увеличены на 20—25%. Применение теплового насоса позволяет осуществлять отвод конденсата вместе с паром, что исключает возможность уменьшения коэфф. теплопередачи из-за накопления конденсата в аппарате. В этом случае отделение конденсата из пара производится в выносном сепараторе. Для сжатия пара могут применяться эжекторы или турбокомпрессоры с механич. приводом. Отмечается целесообразность применения турбокомпрессора, ротор которого находится на одном валу с электромотором. Дается описание различного конструктивного оформления отдельных деталей установок с тепловым насосом. В. Коган

16405 К. **Технология производства керамических изделий. Боден** (Technologie des produits de terre cuite. Bodin Victor. Paris, Gauthier-Villars, 1956, vi, 248 p., ill., 2 000 fr.) (франц.)

16406 Д. **Химико-минералогические изменения в огнеупорных материалах после их службы в основной мартеновской печи. Пицхелаури И. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Груз. политехн. ин-т, Тбилиси, 1956

16407 П. **Способ приготовления керамических масс для сухого или полусухого прессования. Шпенглер, Брейт** (Verfahren zur Herstellung von zusammengesetzten keramischen Trocken-oder Halbtrocken-Preβmassen. Spengler Alfred Michael, Breit Matthias). Пат. ФРГ 927498, 16.05.55

Компоненты шихты или часть их перерабатываются в шликер обычной или повышенной конц-ии, который с помощью сопел распыливается в потоке теплого воздуха на непрерывно перемешиваемую, подогретую остальную часть массы. П. Беренштейн

16408 П. **Способ получения плотных спеченных изделий. Герник, Джой** (Method of controlling the density of sintered compacts. Gurnick Raymond S., Joy Robert T.) [Thompson Products, Inc.]. Пат. США 2709651, 31.05.55

Метод изготовления спеченного пористого металлич. изделия заданного размера и плотности, в котором пластич. масса, содержащая металлич. частицы и 35—50 об. % связующего в виде разлагающейся при нагревании способной деполимеризоваться полимоноолефиновой смолы, нагревается при т-ре спекания в присутствии неокисляющего защитного газа, направляемого на изделие в виде турбулентной струи с такой скоростью, при которой кол-во материалов, выделяющихся из указанной связки при нагревании в указанной струе, не должно превышать 75 об. %. И. Михайлова

16409 П. **Абразивное изделие. Вуддел, Ван-Нимвеген, Хейгер** (Abrasive articles. Wooddell Charles E., Van Nimwegen Garret, Hager Edward T.) [The Carborundum Co.] Канад. пат. 510124, 15.02.55

Патентуется состав изделия, содержащего абразивные зерна и связующее в-во, представляющее собой высоковулканизированный сополимер, содержащий 50—90% сопряженного диолефина (или CH_3 — замещ. бутадиена 1,3), имеющего 4—6 атомов С, замещ. CH_3-, C_6H_5-, CH_2=CH-, CN-группами, и эфир акриловой к-ты и спирта из группы алифатич. спиртов, имеющих 1—4 атомов С, нитрозамещенных производных этих спиртов и ненасыщ. одноатомных спиртов или нитроалкиловый эфир ненасыщ. дикарбоновой к-ты. М. Степанова

См. также: Анализ 15858

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

16410. **Пути повышения экономичности и производительности шахтных печей для строительных материалов. Вознесенский А. А.,** Пром. энергетика, 1956, № 8, 15—19

Применяемые шахтные печи (ШП) характеризуются низким энергетич. к. п. д. Во всех ШП наблюдаются: большие потери тепла от хим. неполноты сгорания, увеличивающиеся при переходе на местное топливо, а также при увеличении дутья; значительные потери тепла с отходящими газами; недостаточное использование увеличения уд. напора дутья, что является следствием высокого отношения высоты ШП к ее диаметру и обусловливает уменьшение производительности печи; быстрый износ футеровки. Для устранения перечисленных недостатков предлагаются новые схемы печей, построенные на принципе энерго-технологич. комбинирования с использованием всех основных тепловых потерь. Футеровка в зоне высоких т-р заменяется водяной рубашкой из сменных элементов, являющихся одновременно и обогреваемой поверхностью парового котла. Печь большого диаметра снабжена центральным вращающимся воздухораспределителем, равномерно насыщающим кислородом шихту. В печи предусмотрена камера для сжигания газов, что устраняет потерю тепла от хим. неполноты горения. Возможно также в случае необходимости получать отходящие газы с бо́льшим содержанием CO_2. Степень использования тепла топлива в предлагаемом агрегате увеличивается почти вдвое при одновременном получении большого кол-ва используемого пара. Г. Копелянский

16411. **Производство гидравлической извести. Питание печей и способ обжига. Юхас** (Fabrication de la chaux hydraulique. Chargement des fours et mode de cuisson. Juhasz Jean), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 490—491, 178—180 (франц.; рез. англ.)

Автор указывает, что необходимо применять более рациональные методы обжига гидравлич. извести. Важную роль при этом играет увеличение поверхности контакта между горячими газами и обжигаемым

известняком. От гранулометрич. состава топлива зависит кол-во, необходимое для подачи его в печь, а также объем потребного воздуха для горения и величина давления (тяги). Обжиг гидравлич. извести должен производиться при 1250° с усиленной тягой, для чего может понадобиться более сильный вентилятор с регулируемым давлением. Для повышения качества извести необходимо регулярно контролировать т-ру отходящих газов. Автор предлагает примерные параметры обжига гидравлич. извести во вращающейся печи. Б. Левман

16412. **Размалываемость извести. Клинг** (Mahleigenschaften von gebranntem Kalk. Kling G.), Tonind.-Ztg., 1956, **80**, № 13—14, 226—229 (нем.)

В лабор. условиях исследована размалываемость извести в сравнении с цементным клинкером и мрамором. Сопротивление размолу характеризуется расходом электроэнергии в зависимости от уд. поверхности полученного порошка. Показано влияние на эту зависимость качества обжига, величины зерен загружаемого материала, скорости вращения и давления размалывающего круга. И. Берней

16413. **Известково-кремнеземистые материалы и их применение в строительных изделиях. Грудзинский, Добек, Колаковский** (Tworzywa wapienno-krzemionkowe i ich zastosowanie do produkcji elementów budowlanych. Grudziński Feliks, Dobek Jan, Kołakowski Jerzy), Mater. budowl., 1956, **11**, № 9, 277—280 (польск.)

Описываются результаты исследования влияния различных добавок на прочность известково-кремнеземистых материалов. В качестве добавок применялись глина и некоторые хим. в-ва, вводимые в качестве ускорителей. Полученные результаты подтверждают данные советских исследователей о том, что добавка небольшого кол-ва глины к известково-песчаным материалам значительно повышает прочность изготовленных из них изделий. Такой же результат получен с различными ускорителями, как KCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, тальк, и другими, добавляемыми в кол-ве 0,3%, а также при добавке двуводного гипса (4%) и цемента марки «250» (4 и 8%). Исследовалось также влияние влажности известково-кремнеземистых материалов на их поведение при автоклавной обработке. Рекомендуются меры по уменьшению влажности известково-песчаных изделий перед автоклавной обработкой. Б. Левман

16414. **Замедлители схватывания полуводного гипса. Шпанер** (Środki opóźniające początek wiązania gipsów półwodnych. Spis treści. Szpanier Krystyna), Prace Inst. techn. budowl., 1956, Ser. 1, № 2, 75—82 (польск.)

Приведены результаты исследования влияния различных замедлителей на сроки схватывания и рост прочности полуводного гипса. Изучались как органич., так и неорганич. добавки. Из неорганич. были взяты бура, фосфат аммония, фосфат Na, фосфорная к-та, уксусная к-та, карбонат Na, хлористый Ca, а также доломит, магнезит, обожженная молотая известь, ацетон и др. Органич. добавками служили в основном разновидности животного клея, вводившиеся в сухом и жидком виде. Наилучшие результаты получены с замедлителями из шерсти, рогов и копыт животных, вводившимися в кол-ве от 0,1% к весу гипса. В этих случаях начало схватывания наступало через 70—150 мин., а конец схватывания через 85—200 мин. Из неорганич. добавок оптимальное замедление схватывания дают бура и фосфат Na. Все добавки приводят к некоторому снижению прочности чистого гипса (на 12—27%), а также гипсовых р-ров и бетонов (на 2,5—21%). Наименьшее снижение прочности вызывают добавки из шерсти, копыт и рогов животных, а также казеин, введенные как в жидком, так и в сухом виде. Кроме того, не очень сильно снижают прочность сухие клеево-известковые и декстриново-известковые замедлители, а также бура. Б. Левман

16415. **Строительный полуводный гипс, гипсовые строительные растворы и бетоны, гипсовые строительные детали и их применение. Хартвиг** (Gips budowlany półwodny, zaprawy, betony, prefabrykaty gipsowe i ich stosowanie. Spis treści. Hartwig Helena), Prace Inst. techn. budowl., 1956, Ser. 1, № 2, 3—68 (польск.)

В связи с широким развитием строительства в Польше все большее значение как строительный вяжущий материал приобретает гипс. До сих пор гипс в Польше производился лишь на нескольких мелких предприятиях. В текущем пятилетнем плане намечается значительно расширить произ-во гипса и гипсовых строительных материалов. Институтом строительной техники изучен советский опыт применения гипса в качестве вяжущего строительного материала и проведена большая исследовательская работа в этом направлении. Программа работ включала изучение сырьевых запасов и свойств польского гипса; испытания различных видов гипса; изготовление и изучение свойств гипсовых строительных р-ров и гипсобетона; различные гипсовые строительные детали и их применение. Испытания полуводн. гипса Енджеёвского з-да показали, что он является высококачеств. продуктом, отвечающим советским технич. условиям на строительный гипс 1-го сорта, и может применяться для изготовления р-ров, бетонов и строительных изделий. Из гипса марки «100» следует изготовлять р-ры состава 1 : 1 и 1 : 2 (гипс: песок, по объему). Подробно описывается технология изготовления гипсобетона с различными заполнителями (шлаком, щебнем) и всевозможных видов строительных изделий: стеновых, перекрытий, кровельных, изоляционных, штукатурных и др. В приложении приводятся справочные таблицы теплотехнич. показателей гипса и гипсовых материалов, составленные на основе работ ЦНИПС (СССР). Б. Левман

16416. **Поранит, пористый ангидритовый строительный материал. Фёрстер, Фёрстер** (Poranit, ein poröser Anhydrit-Baustoff. Förster Herbert, Förster Kurt), Silikattechnik, 1956, **7**, № 4, 161—162 (нем.; рез. англ., русс.)

Описываются опыты по изготовлению и применению пористого строительного материала на основе ангидрита. Для порообразования выбрана следующая хим. р-ция: $3CaCO_3 + Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 + 3CO_2\uparrow$. К массе добавляется также 30—50 об. % тонкодисперсной каменноугольной золы (отходы электростанции). Приводятся различные случаи применения поранита в строительстве. Н. Фельдман

16417. **Выбор штукатурки для наружной кирпичной кладки на гипсовом растворе. Добжинская** (Dobór tynków do ścian zewnętrznych murów ceglanych na zaprawie z gipsu półwodnego. Spis treści. Dobrzyński Regina), Prace Inst. techn. budowl., 1956, Ser. 1, № 2, 69—74 (польск.)

Польским институтом строительной техники проводится работа по изучению возможности более широкого применения гипсовых р-ров для кладки наружных стен. В связи с этим исследовалось поведение гипсового р-ра при кладке стен с штукатуркой и без нее. Установлено, что р-р из полуводного строительного гипса, примененный на строительстве подсобных помещений, после 2-летней службы обнаружил хорошее сцепление с кладкой. Штукатурка из обыкновенного портландцемента не пострадала от соприкосновения с гипсовым р-ром. Из испытанных наряду с этим известковых штукатурок лучшие результаты показала известково-глиняная штукатурка, сохранившая хорошее сцепление с кирпичом и красивый внешний вид. Опытная штукатурка из новых

видов вяжущих, как обожженная молотая известь, также не обнаружила никаких заметных изменений. Таким образом, для облицовки наружной кирпичной кладки на гипсовом р-ре может быть применена обычная цементно-известковая, цементно-глиняная и известково-глиняная штукатурка. Б. Левман

16418. **Практическая химия прокладывает пути для исследования цементов. Ломмацш** (Die praktische Chemie als Wegbereiterin für die Zementforschung. Lommatzsch Alexander), J. prakt. Chem., 1956, **3**, № 3—4, 113—125 (нем.)

Обзор развития исследовательских работ в области цементов, особенно портландцементов. Е. Штейн

16419. **Химическое и микроскопическое строение цементного клинкера. Леу** (Chemische en microscopische structuur van cementklinker. Leeuw K. L. A. van der), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 32, 608—610 (голл.)

Изучение клинкера под микроскопом может быть использовано для контроля производственного процесса. Образование зерен клинкера наблюдается уже в начале обжига, затем происходит дальнейший их рост. Качество обжига можно определять по содержанию $3CaO \cdot SiO_2$ и свободной CaO. К. Герцфельд

16420. **О скоростных методах испытания цемента. Петров** (Върху скоростните методи за изпитване на цимента. Петров Любомир), Строителство, 1956, **3**, № 3—4, 37—42 (болг.)

Рассматриваются методы испытания цемента: стандартный БДС 72—50, ускоренный метод проф. Колева (РЖХим, 1955, 29565) и ускоренный метод БДС 72—50. По мнению автора, предпочтения заслуживает метод проф. Колева, так как он основан на определении твердости цемента, являющейся устойчивым показателем. В. Рыжиков

16421. **К вопросу об испытаниях прочности портландцемента. Нагараджан** (Some aspects of the strength testing of Portland cement. Nagarajan R.), Indian Concrete J., 1956, **30**, № 7, 214—216 (англ.)

До сих пор в Индии для изготовления растворных образцов при испытаниях портландцемента применялся привозной британский стандартный песок. Сейчас взамен его предложен индийский песок из Эннора. Разрабатывается новая конструкция прибора для механич. уплотнения стандартных образцов — восьмерок. Рассматривается вопрос о включении в стандарт испытания прочности цемента на изгиб. Б. Левман

16422. **О комплексных ускорителях твердения цементов. Бутт Ю. М., Рояк Г. С.** (水泥硬化的複合促硬劑. 布德 Ю. М., 羅雅克 Г. С. 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 458—460 (кит.)

Перев. См. РЖХим, 1956, 47861.

16423. **Использование почв для изготовления цемента. Валье** (Suelo-cemento.—Necesidad de aprovechar la clasificación edafológica de los suelos y de hacer una revisión de los ensayos de identificación y de calidad. Valle J. Agustín), Cemento-hormigón, 1956, **22**, № 267, 243—252, № 268, 284—289 (исп.)

Рассматриваются условия получения вяжущего материала на основе портландцемента с применением в качестве добавки некоторых видов почв. И. Крауз

16424. **Исследование с помощью радиоактивных изотопов движения материалов во вращающихся печах, работающих по мокрому способу. Рутле** (Investigation of material transport in wet-process rotary kilns by radio isotopes. Rutle Johs.), Pit and Quarry, 1955, **48**, № 1, 120—121, 124—125, 128—129, 132—133, 136 (англ.)

Определялись скорость и время движения материала в печи. Радиоактивным изотопом являлся Na^{24} с периодом полураспада $t_{1/2} = 15$ час., получавшийся в результате суточного облучения в реакторе сырьевой муки с содержанием Na 0,2%. Установлено, что скорость движения материала сначала постепенно увеличивается в направлении от цепной завесы до зоны кальцинирования, где она достигает максимума, а потом заметно уменьшается в нижней части последней и достигает минимума в зоне обжига. Материалы, поступающие в печь одновременно, обладают разными скоростями, для разных печей скорости движения материала различны, для одной и той же печи скорость движения материала изменяется от зоны к зоне. Отмечается, что при конструировании печи и выборе ее наклона следует принимать во внимание природу сырья. В. Роговцев

16425. **Температура корпуса вращающихся печей и потери тепла за счет излучения. Циглер** (Manteltemperatur und Strahlungsverluste von Drehöfen. Ziegler E.), Zement—Kalk—Gips, 1956, 9, № 5, 194—200 (нем.; рез. англ., франц.)

Потери тепла за счет излучения вращающимися печами могут быть уменьшены покрытием поверхности печей материалами с малым коэфф. излучения, напр. алюминиевой фольгой. При неизменных толщине изоляции и т-ре внутри печи уменьшение потерь тепла за счет излучения приводит к повышению т-ры металлич. корпуса и уменьшению его механич. прочности, которая при 450° примерно в 7 раз меньше, чем при обычной т-ре. Уменьшение теплопотерь приводит к уменьшению срока службы печи; т-ра корпуса не должна превышать 350°. Рекомендуется использовать обкладку печи алюминием для уменьшения потерь тепла за счет излучения в тех случаях, когда т-ра корпуса $\leqslant 210°$. Экономия тепла может составлять до 19%. Изменение т-ры корпуса при изменении изоляции зависит от конструкции печи. Приводится пример расчета т-ры корпуса и потерь тепла вращающейся печью при различных температурных режимах и качестве изоляции. В. Коган

16426. **О технико-экономических показателях работы цементных вращающихся печей. Евдокименко А.**, Строительные материалы, изделия и конструкции, 1956, № 7, 20—22

Указывается, что нельзя оценивать технико-экономич. эффективность работы цементных вращающихся печей по часовой производительности и по величине коэфф. использования. Съем клинкера с 1 *м*³ объема печи также не является полноценным показателем эффективности ее работы. Учитывая, что кол-во обжигаемого клинкера в печи обусловливается поверхностью соприкосновения элементов, между которыми происходит теплообмен, предлагается часовой съем клинкера относить к площади поверхности футеровки в свету. Г. Каплянский

16427. **Исследование тепловых процессов во вращающихся печах. Маколди** (Forgókemencék hőfolyamatainak vizsgálata. Makoldi Mihály), Építőanyag, 1954, 6, № 2, 46—54 (венг.)

16428. **Теплоизоляционная огнеупорная футеровка рабочей поверхности вращающихся печей. Чирки** (Insulating firebrick for exposed lining in rotary kilns. Tschirky Leopold), Rock Prod., 1956, 59, № 2, 100, 102, 105, 108 (англ.)

В 1950 г. в США была футерована (внутри) легковесным огнеупором (ЛО) первая цементная вращающаяся печь, работавшая по сухому способу (диам. 2,7, длина 96 *м*) на длину 61,5 *м* от загрузочного конца; толщина футеровки составляла 114 *мм*. Футеровка из ЛО работала хорошо. К началу 1956 г. ЛО использован для футеровки зон подогрева и кальцинации 28 вращающихся печей, из которых 6 работают по сухому, а 22 по шламовому способу. Для этой цели используется ЛО со следующими свойствами. Хим. состав (вес. %): Al_2O_3 33, SiO_2 61, Fe_2O_3 1,5; об. в. 0,75 *г/см*³; предел прочности

при сжатии 30 *кг/см²*; коэфф. теплопроводности при 1200° 0,46 *ккал/м час град*; предельная т-ра применения 1200°. Применение ЛО вместо плотных дает возможность уменьшить толщину футеровки с 230 до 114 *мм* и одновременно дает экономию топлива на теплопотери излучением 39—54%. В. Злочевский

16429. **Электростатические фильтры к вращающимся печам.** Ресола-Сабалета (La captación electrostática de polvo aplicada a los hornos rotativos. Rezola Zabaleta Julián), Cemento-hormigón, 1955, 21, № 259, 374—382; № 260, 414—416, 418—422; № 261, 458—464 (исп.)

Описаны конструкция и работа электростатич. фильтров для осаждения пыли вращающихся цементных печей. И. Крауз

16430. **Расширение цементного завода фирмы Айдиэл в Батон Руж.** Херод (Ideal's expansion at Baton Rouge to raise cutput 25% with new kiln, milling units. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 2, 70—72, 74—75, 77 (англ.)

При расширении американского цементного з-да в Батон Руж установлена новая вращающаяся печь фирмы «Трейлор» 3 × 75 *м*. Эта печь, как и прежние четыре, работает на газовом топливе и оборудована спиральной цепной завесой. Для регулирования работы печей используются различные контрольно-измерительные приборы. Скорость вращения всех печей 1 об/мин. Охлаждение клинкера производится в колосниковых холодильниках «Аллис-Чалмерс» 1,35 × 18 *м*. В сырьевом отделении установлена новая сырьевая мельница фирмы Смидт — двухкамерная, 2,8 × 9,6 *м*, с электродвигателем мощностью 1250 *л. с.*; производительность ее составляет 27 *т/час*. В цементном цехе установлены 5 коротких шаровых мельниц фирмы «Трейлор», которые работают в замкнутом цикле с воздушными сепараторами. Производительность старых мельниц 9,7—14 *т/час*, а новой мельницы 3,4 × 5,4 *м* — 22 *т/час*. Все пылящие агрегаты оборудованы рукавными фильтрами. Производственная мощность з-да после расширения возросла на 25% и составляет ∼470 тыс. *т* цемента в год. Б. Левман

16431. **Некоторые итоги исследования гидравлических свойств болгарских каменноугольных шлаков и золы.** Бычваров, Стойнов (Някои резултати от изследване хидравличните свойства на наши въглищни сгурии и пепели. Бъчваров Христо, Стойнов Васил В.), Тежка промишленост, 1956, 5, № 6, 30—41 (болг.)

Исследованы гидравлич. свойства различных шлаков (Ш) и зол (З) болгарских з-дов. Установлено, что все они являются гидравлически активными, кроме того, почти все Ш и З могут твердеть самостоятельно, причем прочность их при твердении в воде возрастает. Исключение составляют Ш с низким содержанием Al_2O_3. Преимуществом болгарских Ш и З является умеренное содержание CaO, что обеспечивает постоянство объема при твердении. Содержание несгоревших частиц и SO_3 в З и Ш не должно превышать 5%, тонкость помола должна быть такой же, как и у портландцемента. Вяжущие материалы на основе Ш и З можно использовать для произ-ва строительных деталей, блоков и т. д. В. Рыжиков

16432. **Изучение цементирующих фаз автоклавного бетона, приготовленного на различных материалах.** Калоусек (Studies on the cementitious phases of autoclaved concrete products made of different raw materials. Kalousek George L.), J. Amer. Concrete Inst., 1954, 25, № 5, 365—378 (англ.)

В качестве материалов, образующих после автоклавной обработки цементирующее в-во, использовались портландцемент, известь, тонкоразмолотый песок, пемза, глинистый сланец и шлак. В некоторых составах применялся винсол в кол-ве 0,025 вес. % от суммы вяжущих материалов. Образцы для определения прочности и усадки изготовлялись из бетона (вяжущее + смесь песка и гравия). Состав бетона: на 1 ч. вяжущего 10 ч. смеси песка и гравия. Соотношения материалов в составах вяжущих колебались в больших пределах, напр., содержание портландцемента составляло 100%; 33,3; 16,7; 11,1 и 0%. Образцы изготовлялись в форме плит длиной 33 *см*, шириной 5 *см* и высотой 17,5 *см*. После 7-часовой автоклавной обработки плиты разрезались на балки сечением 5 × 5 *см*. Прочность бетона после автоклавной обработки пропорциональна об. весу свежеприготовленной бетонной смеси. По сравнению с известью цемент в большей степени повышает плотность и прочность бетона. Усадка автоклавного бетона не зависит от соотношения между цементом и известью. Соотношение между CaO и SiO_2 в цементирующем в-ве бетона, содержащего цемент, известь и кварц, составляло 0,9—1,3, независимо от пропорций в смеси цемента и извести. Пемза и глинистый сланец образуют с цементом и известью соединения по структуре подобные тем, которые образуются с кварцем. Однако в этих соединениях соотношение между CaO и SiO_2 превышает величину, равную 1,3. П. Зильбельфарб

16433. **Быстрое твердение бетона.** Ржига (Rychlotvrzení betonu. Říha Josef), Sbor. Vysoké školy stavit. Brně, 1956, 5, № 1—3, 225—235 (чеш.; рез. нем.)

Указывается на недостатки классич. способа пропаривания бетона и на необходимость сокращения длительности этого процесса. Описывается способ сокращенного пропаривания, предложенный Фрессине. Важнейшим условием является неизменяемость объема и формы пропариваемых изделий, для чего необходимо их пропаривать в стальных формах. Описываются результаты применения ускоренного метода твердения бетона в заводском произ-ве крупноразмерных панелей и условия для его дальнейшего развития. Е. Штейн

16434. **Определение состава свежей бетонной смеси.** Тукалло (Oznaczanie składu świezej mieszanki betonowej. Tukałło Jan), Mater. budowl., 1956, 11, № 5, 150—152 (польск.)

Предлагается простой способ определения состава свежей бетонной смеси, проверенный в лабор. условиях и на одной из строек. Взвешенный образец бетона подвергается мокрому просеву на сите с отверстиями 0,5 *мм*. Цемент и часть заполнителя проходят через отверстия, а оставшийся на сите крупный заполнитель высушивается до постоянного веса и взвешивается. Зная долю в заполнителе фракции <0,5 *мм*, а также кол-во воды затворения, можно рассчитать по способу абс. объемов содержание цемента в бетоне. Приводится вспомогательная ф-ла для уточнения полученных расчетом величин. Б. Левман

16435. **Определение суточной прочности бетона на быстротвердеющих цементах.** Скрамтаев Б. Г., Горчаков Г. И., Тарасенко А. М., Строит. пром-сть, 1956, № 8, 31—32

Предложены расчетные ф-лы для определения суточной прочности бетона на быстротвердеющих цементах, выведенные на основе статистич. обработки результатов испытаний 60 серий бетонных образцов, изготовленных на 35 портландцементах различного состава, преимущественно быстротвердеющих. Для определения прочности бетона, твердеющего на воздухе, ф-ла имеет вид: $R_{б1} = 0{,}42\, R_{п1}\, (Ц/В — 1{,}29)$ и для пропариваемого бетона $R_{бп} = 0{,}33\, R_{цп}\, (Ц/В — 0{,}3)$, где $R_{п1}$ и $R_{цп}$ — прочность при сжатии цементно-песчаных образцов жесткой консистенции состава 1 : 3 по весу соответственно после 24 час. твердения в ванне с гидравлич. затвором и после

24 час. твердения, включая 10-часовое пропаривание; $R_{б1}$ — прочность на сжатие бетона после 24 час. твердения на воздухе и $R_{бп}$ — то же после 24 час. твердения, включая 10-часовое пропаривание. Е. Штейн

16436. **Нарастание прочности бетона.** Блейер (A beton szilárdságának alakulása. Bleier Sándor), Magyar tud. akad. Müsz. tud. oszt. közl., 1955, 15, № 1—4, 179—207 (венг.)

Твердение бетона при прочих равных условиях зависит от гранулометрич. состава и формы частиц заполнителя и от В/Ц. Объем уплотненных цементных зерен увеличивается в результате хим. взаимодействия цемента с водой, и этот рост зависит от расположения цементных зерен в бетоне, что в свою очередь зависит от гранулометрич. состава и формы зерен заполнителя. Вследствие того, что цементные зерна располагаются в бетоне в зависимости от предоставленного объема, каждая бетонная смесь имеет свою наибольшую плотность. При одном и том же кол-ве цемента и воды, благодаря различной зерновой структуре заполнителей, можно добиться различного увеличения «уплотненного объема»(УО) цемента. Рост УО тесно связан с тем кол-вом воды, с которым химически взаимодействует цемент, причем кол-во этой воды ограничивается возможностью роста УО цемента. Чем больше связанной воды, тем большее кол-во цемента полезно используется. Чем больше это полезное кол-во цемента при возможно наибольшей плотности, тем больше прочность бетона и тем он экономичнее. Д. Пюшпеки

16437. **Определение механических свойств строительных материалов на основе испытаний твердости.** Вайцман (The hardness test as a means for determining mechanical properties of building materials. Waitzmann Karel), Acta techn. (Českosl.), 1956, 1, № 1, 84—107 (англ.; рез. чеш., русс.)

Автор указывает, что твердость строительных материалов может служить основой для определения их механич. свойств, и формулирует требования к созданию простого по устройству прибора, который позволил бы испытывать различные материалы, в первую очередь бетон, без разрушения изготовленных из них деталей и конструкций. Подробно анализируется возможность использования результатов испытаний твердости для расчета прочности. На основе статич. испытаний твердости бетонных шариков разного диаметра установлено, что переводный коэфф. кубиковой прочности бетона прямо пропорционален его твердости, выраженной в *кг/мм*^{2}. Даются краткие указания по методике проведения испытания твердости. Б. Левман

16438. **Роль заполнителей в бетоне.** Кавана (The role of aggregates in concrete. Cavanagh K. J.), Constr. Rev., 1956, 29, № 6, 25—32 (англ.)

Рассматривается влияние зернового состава, размеров и формы зерен заполнителей, строения их поверхности, водопоглощения и уд. веса заполнителей, их прочности и деформативной способности, физ. и хим. устойчивости, долговечности и присутствия вредных примесей на качество бетона. Максим. размер частиц заполнителя должен составлять $^1/_3$—$^1/_4$ миним. сечения готового бетона или $^1/_5$ величины свободных промежутков между стержнями арматуры. Форма зерен и строение их поверхности влияют на удобообрабатываемость бетона и в меньшей степени — на прочность. К вредным примесям автор относит продукты разложения растительных в-в, сахар, некоторые неорганич. соли, ил, мелкую пыль. Б. Левман

16439. **Карагандит и его применение в строительстве.** Протас Л. Е. В сб.: Пром. и жил.-гражд. стр-во. Вып. 2, М., Углетехиздат, 1956, 202—208

Карагандит — мелкопористый продукт спекания на агломерационных решетках негорелой глинистой шахтной породы (отходов угледобычи) — содержит 8—10% угля и такое же или немногим большее кол-во плавней. Кол-во топлива и плавней в шихте, необходимое для получения карагандита нужного качества, может быть определено при помощи спец. номограммы. Применяя карагандитовый щебень и песок в качестве инертных материалов для бетона, можно получить легковесные бетоны (850—900 *кг/м*^{3}) высоких марок, пригодные для железобетонных конструкций. Вследствие высоких пористости и водопоглощения карагандита В/Ц должно быть большим, чем у обычных бетонов. Оптимальная консистенция карагандитобетонов соответствует усадке конуса 0,5—1,5 *см*. Ускоренное созревание изделий может быть достигнуто прогреванием их во влажной среде: за 13 час. прогрева бетон приобретает 60—70% прочности 28-дневного хранения. Блоки из карагандитобетонов могут быть офактурены цветной штукатуркой. Приводится проект временных технич. условий на качество карагандитовых щебня и песка. А. Говоров

16440. **Применение и производство керамзита.** Пороженко Ф. Ф. В сб.: Пром. и жил.-гражд. стр.-во, № 2, М., Углетехиздат, 1956, 195—201

Излагаются основные положения технологии произ-ва керамзита. Керамзитовый гравий и песок имеют, благодаря их внутренней ячеистой структуре, высокую прочность (40—200 *кг/см*^{2}) при малом об. весе (200—1000 *кг/м*^{3}), малое водопоглощение ($\leqslant$10—12% по весу) и небольшой коэфф. теплопроводности (0,05—0,20 *ккал/м*^{2} *час град*). На основе керамзита могут быть изготовлены керамзитбетоны с прочностью 15—200 *кг/см*^{2} и об. в. 800—1500 *кг/м*^{3}. Технологич. процесс произ-ва керамзита включает изготовление полуфабриката (пластич., полусухим способом или дроблением), сушку и обжиг в трубчатой вращающейся печи. Общий цикл технологич. процесса составляет 7—8 час. Даются схемы произ-ва керамзита пластич. и полусухим способами. А. Говоров

16441. **О добавках к бетону.**— (Betonin lisäaineista. —), Sementtituote, 1956, № 1, 19—20 (фин.)

Приводятся результаты исследования Американской комиссии по изучению бетона. В качестве ускорителей твердения применяют $CaCl_2$ в кол-ве 2% к весу цемента, силикат Na и многие органич. соединения, напр. триэтаноламин в кол-ве 0,2% к весу цемента. Отмечается, что $CaCl_2$ не вызывает окисления Fe в бетоне. В качестве замедлителей твердения применяют сахар, крахмал и лигниносульфонаты, которые только при определенной конц-ии замедляют твердение, а при других могут оказать обратное действие. Для создания воздушных пор применяют соли соляной к-ты и сульфонированные продукты, которые обеспечивают цельность углов и пазов в бетоне и облегчают работу по бетонированию. Образование газов в пенобетоне и газобетоне обеспечивается Al-пудрой, порошками Zn, Mg. Гидравлич. добавками, гидравлич. известью и шлаковым цементом заменяется 10—25% портландцемента. Пуццоланы применяются в кол-ве 10—35% к весу цемента. Из отдельных пуццолан применяют минералы вулканич. происхождения, глину и продукты, получаемые при обжиге глин и сланцев. Для предупреждения набухания цементов и бетонов не найдено радикальных средств, но рекомендуется добиваться миним. содержания щелочей в цементе, особенно при применении пуццолан. Для предупреждения впитывания воды бетоном применяют $CaCl_2$, различные мыла, бутилстеарат и пуццоланы, а для внешней обмазки — битумные эмульсии. Для облегчения работ применяют микронаполнители — глину, бентонит, мелкий песок и размолотый каменистый материал. М. Тойкка

16442. Влияние поверхностно-активных веществ на прочность пропаренного бетона. Чуйко А. В., Тр. Новосибир. инж.-строит. ин-та, 1955, 5, 273—294

При добавлении в бетонные смеси поверхностно-активных в-в (ПАВ) водопотребность понижается на 8—18%, особенно при использовании сульфитно-спиртовой барды (ССБ). Эффект ПАВ уменьшается при введении в цемент опоки, причем для белитовых цементов больше, чем для малоалюминатных. При использовании воздухововлекающих ПАВ выход бетона (Б) увеличивается. Прочность пропаренного Б при введении ПАВ увеличивается на 5—40%, что объясняется разрывом коллоидно-адсорбционных оболочек, образующихся на цементных зернах, и уменьшением в связи с этим торможения процессов гидратации и гидролиза. Связь между наименьшей величиной выхода и максим. прочностью Б сохраняется при введении ПАВ также и при пропаривании. Указывается на усиление отрицательного влияния органич. примесей в заполнителях, особенно при добавлении ССБ. Эффект использования цемента увеличивается при повышении содержания C_3S. Однако при одновременном увеличении содержания C_3A прочность пропаренного Б понижается, что объясняется сильным увеличением объема C_3A при пропаривании вследствие его высокой гидрофильности и быстрой хим. пептизации. Е. Штейн

16443. Действие спирта на бетон. Мейер (Sprits indflydelse på beton. Meyer Erik V.), Beton-teknik, 1956, 22, № 2, 65—73 (дат.; рез. англ.)

Опыты присадки 0,5—2,0%-ного спирта к воде затворения бетона показали, что при повторном замораживании и оттаивании образцов наблюдалось значительное падение прочности бетона; бетон на портландцементе терял до $^3/_4$, а бетон на быстротвердеющем цементе до 0,5 величины прочности, поэтому присадку спирта для зимних работ следует ограничить применением его для изготовления швов бетонных деталей, соединяемых быстротвердеющим цементом. К. Герцфельд

16444. Бетон и поливинилацетат. I. Лабораторные исследования. Грот-Андерсен. II. Практическое применение. Херваген (Polyvinylacetat til beton. 1. Laboratorie-undersøgelser. Groth-Andersen H. 2. Anvendelse of P. V. A. ipraksis. Heerwagen K.), Beton-teknik, 1956, 22, № 2, 57—64 (дат.; рез. англ.)

I. Прочность на изгиб бетонных стержней 4 × 4 × 16 *см*, склеенных поливинилацетатом (ПВА) по излому или гладкому разрезу, была 41—64 и 19—36 *кг/см²* (прочность цельных образцов 56 *кг/см²*).

II. Рекомендуется добавлять ПВА к р-рам, применяемым для ремонта бетонных водохранилищ, силосных ям и т. п. сооружений. К. Герцфельд

16445. Бетоны на местных вибромолотых вяжущих. Долгих А. Н., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1956, № 8, 25—28

Описывается применение вибромолотых известково-песчаных и известково-перлитовых (ИП) смесей для произ-ва бетонных камней (БК) и шлакоблоков (ШБ). Перлит представляет собой местную горную породу вулканич. происхождения невысокой твердости, содержащую 69% SiO_2 и 11% Al_2O_3, и используется в качестве кислой гидравлич. добавки. Прочность БК на ИП вяжущем при расходе 164 *кг* молотой негашеной извести и 250 *кг* молотого песка на 1 *м³* бетона составляла после 12-часовой автоклавной обработки при 8 *ати* 120 *кг/см²*. При использовании ИП вяжущего и расходе 164 *кг* извести и 120 *кг* молотого перлита на 1 *м³* бетона прочность БК через 15 дней воздушного твердения (т-ра 20—30°) равнялась 35—60 *кг/см²* и после 12-часового пропаривания при т-ре 75—80° 90 *кг/см²*. Прочность пропаренных ШБ при расходе на 1 *м³* бетона 132 *кг* гашеной извести и 160 *кг* молотого песка составила 80 *кг/см²*. Такая же прочность была получена при расходе всего 53 *кг* гашеной извести и 40 *кг* молотого перлита. Изделия на ИП вяжущем, прошедшие автоклавную обработку, являются морозостойкими. Указывается на целесообразность применения ИП вяжущего для изготовления штукатурных и кладочных р-ров. Г. Копелянский

16446. Дискуссия по статье: Глейстин, Калоусек «Упрощенный метод определения кажущейся поверхностной площади бетона». Пауэрс, Брунауэр, Копленд.—Ответ авторов (Discussion of a paper by L. F. Gleysteen and G. L. Kalousek: Simplified method for the determination of apparent surface area of concrete products. Powers T. C., Brunauer Stephen, Copeland L. E.— Authors' reply), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 27, № 4, Part 2, Discuss. 51—52 (англ.)

Анализируя результаты своих опытов и опытов других исследователей, Пауэрс, Брунауэр и Копленд указывают, что предложенный Глейстином и Калоусеком ускоренный метод определения уд. поверхности силикагеля по данным адсорбции материалом паров воды привел к получению более низких величин уд. поверхности, чем это получается при измерении уд. поверхности тех же материалов по методу адсорбции ими азота. Пауэрс, Брунауэр и Копленд считают, что предложенный ускоренный метод определения уд. поверхности неприемлем для новообразований, получаемых в бетоне, из-за ряда недостатков, в том числе из-за слишком короткого периода сушки и недостаточной длительности (24 часа) насыщения исследуемого материала парами воды. В своем заключении Калоусек указывает, что предложенный им ускоренный метод определения уд. поверхности новообразований в бетоне имел целью предсказать, каковы будут деформации усадки и набухания в бетонных блоках, подвергаемых тепловой обработке в автоклавах и камерах пропаривания. Калоусек соглашается с тем, что предложенный ими ускоренный метод не является точным, однако достигаемая при этом методе точность достаточна для поставленных ими целей. В статье обсуждаются вопросы, касающиеся влияния различных фаз состояния воды в бетоне на явления усадки и набухания бетона. См. РЖХим, 1956, 13692. П. Зильберфарб

16447. Развитие автоклавной обработки бетонных блоков. Шор (Developments in autoclave block curing systems. Shore William J.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 2, 195—196, 198, 200—201, 205, 212 (англ.)

Рассмотрены следующие вопросы, связанные с организацией автоклавной обработки бетонных блоков: стоимость установки автоклава, конструкции быстро открывающихся дверей и их уплотнение, размеры автоклавов, спец. загрузочные устройства, различные типы паровых котлов высокого давления, изоляция автоклавов, двухстадийный процесс обработки и его преимущества, экономия топлива, автоматизация обслуживания и борьба с коррозией установки. Одной из причин коррозии является действие заполнителей, в особенности доменных шлаков с высоким содержанием S. Б. Левман

16448. К вопросу о вибраторах. Снеддон (Notes on vibrating tables. Sneddon W. K.), Constr. Rev., 1956, 29, № 6, 18—21, 38 (англ.)

Частота колебаний вибраторов для уплотнения бетона, ранее составлявшая 2000—3000 кол/мин., сейчас повысилась до 9000—12 000. Автор предлагает метод расчета конструкции вибратора, основанный на определении ряда характеристик: константы пружин, эксцентрика, скорости вибрации и других данных. Чтобы установить оптимальную продолжительность вибриро-

вания бетона различной удобообрабатываемости, изготовленного с применением остроугольных заполнителей, необходимо провести спец. исследования. Б. Левман

16449. **Добавка бензоата натрия в бетон. Льюис, Мэйсон, Брэртон** (Sodium benzoate in concrete. Lewis J. I. M., Mason C. E., Brereton D.), Civil Engng and Public Works Rev., 1956, 51, № 602, 881—882 (англ.)

Бензоат Na вводится в железобетон для защиты арматуры от коррозии. При величине добавки 2% по отношению к воде затворения коррозии арматуры не наблюдается. Физ. свойства бетона от введения добавки не изменяются, если не считать некоторого снижения прочности, которое можно предупредить подбором соответствующего состава бетонной смеси. Бензоат Na остается в бетоне после его затвердевания. Для определения содержания добавки в бетоне авторами разработана спец. методика. Б. Левман

16450. **Метод исследования влияния воды на способность прилипания битуминозных связующих веществ к каменным породам. Маллизон** (Verfahren zur Prüfung des Haftvermögens bituminöser Bindemittel am Gestein bei Wassereinwirkung. Mallison H.), Strasse und Autobahn, 1956, 7, № 1, 20—21 (нем.)

Метод состоит в том, что 100 *г* щебня размером 8/12 или 8/15 *мм*, покрытого слоем вяжущего в-ва, встряхиваются в течение 4 час. с 100 *см*³ воды в стеклянных колбах в шюттель-аппарате. Благодаря энергичному перемешиванию в объеме движущейся воды происходит взаимное истирание каменного материала. Положительным считается тот результат, когда, несмотря на большие напряжения, комочки обработанного щебня еще склеиваются друг с другом; отрицательным — когда щебень теряет свой связующий слой и свободно движется в воде. М. Липец

16451. **Применение соапстока в качестве пластифицирующей добавки. Александров Е. В., Новаховская Д. С.**, Бюл. строит. техники, 1955, № 10, 15—16

Проведены исследования нового органич. пластификатора — отхода соапстока, получающегося на мыловаренных з-дах при рафинировании черного хлопкового масла в процессе очистки последнего от красящих в-в. Этот отход представляет собой пастообразную массу темно-коричневого цвета и почти полностью растворяется в воде, не требуя при этом какой-либо подготовки. Отход соапстока не дорог и не дефицитен. При введении отхода соапстока в кол-ве 0,05—0,07% от веса цемента прочность р-ра, независимо от вида применяемого цемента, не снижается или снижается очень мало. С. Конобеев

16452. **Холодные битумные суспензии. Рузин Б.**, Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 5, 35—36

Заводы в РНР выпускают холодные битумные суспензии: филлербитум (ФБ) и челокит (Ч), применяемые главным образом для устройства кровель. ФБ изготовляют из окисленного нефтяного битума, диспергированного в известковом тесте. Известь гасят, процеживают через вибросито с отверстиями 1—2 *мм* и затем выдерживают в творильных ямах в течение 2 недель. Перед загрузкой в смеситель битум нагревают до 150°. В результате механич. перемешивания с известковым тестом получают суспензию мельчайших зерен битума, покрытых пленкой $Ca(OH)_2$. ФБ содержит 40% битума, 18% $Ca(OH)_2$ и 42% воды. В состав Ч входят: 29—31% битума, 12—14% $Ca(OH)_2$, 55,2—50,8% воды и 1,8—2,2% целлюлозы грубого помола, с длиной волокна 1,0—1,5 *мм*. Для изготовления Ч к суспензии ФБ добавляют целлюлозную пасту, и массу перемешивают до равномерного диспергирования пасты в массе суспензии. ФБ можно применять также для гидроизоляции и антикоррозионной защиты металлов. Основным преимуществом БФ и Ч является возможность их применения в кровельных работах в холодном виде. М. Липец

16453 К. **Химия цементов. Торопов Н. А.** М., Промстройиздат, 1956, 271 стр., илл., 10 р. 65 к.

16454 К. **Технология цемента и бетона (в 2-х т.) Т. 1., Бетонные материалы. Бланкс, Кеннеди** (Technology of cement and concrete. vol 1. Concrete materials. Blanks Robert Franklin, Kennedy H. L. Wiley, 1955, 422 p., ill., maps, 11 doll.) (англ.)

16455 К. **Новое в строительной технике. Строительные материалы (Бетон и керамика).** Вып. 8. Киев, Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект. УССР, 1956, 126 стр., илл., 5 р. 20 к.

16456 Д. **Сульфатостойкие цементы на базе портландцемента и обожженных малокаолинитовых глин. Гулямов М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН УзССР, Ташкент, 1956

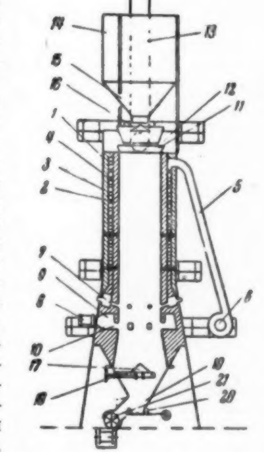
16457 Д. **Теплоизоляционный материал термиз ЮЖНИИ (исследование составов и технологии производства). Хворостанская Е. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. инж.-строит. ин-т, Киев, 1956

16458 Д. **Экспериментальные исследования упругих свойств бетона после цикличного замораживания. Блума Л. К.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Латв. с.-х. акад., Рига, 1956

16459 Д. **Сопротивляемость истиранию гидротехнических бетонов и растворов. Елшин И. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Ин-т сооруж. АН УзССР, Ташкент, 1956

16460 П. **Вертикальная автоматическая печь для обжига извести с применением нефтяных форсунок. Фудзисава** (オイルバーナーに依る自動石灰煆燒堅炉. 藤澤定吉), Япон. пат. 872, 12.02.55

Автоматическая печь для обжига извести состоит из цилиндрич. кожуха *1*. Между внутренними *2* и внешними *3* стенками печи расположен подогреватель воздуха *4*. Теплый воздух из *4* поступает по трубе *5* и нагнетательным вентилятором *6* через фурмы *7* подается в печь. Горючее из нефтяной форсунки *8* подается в камеру сгорания *9* и горячие газы — продукт сгорания нефти — по *10* поступают в печь. Из печи они через *11* поступают в боров *12* и оттуда по дымовой трубе *13* удаляются из печи. В верхней части печи находится бункер для сырья *14*. Через воронку *15* сырье поступает в верхнюю часть печи, где расположен конус засыпного устройства *16*. Когда *16* открывается, известняк автоматически поступает в печь. В нижней части печи находится конус *17*, который свободно передвигается при помощи винта *18*, В самом низу печи находится отверстие для выпуска обожженной извести *19*, коллектор для сбора извести *20* и вращающаяся запорная задвижка *21*. З. Завьялов



16461 П. Способ изготовления легких строительных материалов. Крецшмар, Иделль, Липинский (Verfahren zur Herstellung von Leichtbaukörpern. Kretzschmar Hermann, Idell Walter, Lipinski Friedrich). Пат. ГФР 931276, 4.08.55

Способ изготовления легких строительных материалов на базе кремнезема (К), извести и цемента отличается тем, что в р-р вводится слабообожженный К в кол-ве 30—50% и вода в кол-ве 50—65%. К, прокаленный при 200—500°, превращается в тонкий порошок, непосредственно реагирующий с водой и известью. К, не прокаленный и прокаленный при высоких т-рах, не обладает указанными свойствами. Масса после затворения водой вылеживается некоторое время. Отформованные из нее изделия, в отличие от известных методов, армируются металлом и пропариваются под давлением. Изготовленные таким способом детали отличаются небольшим об. весом и высокими теплоизоляционными качествами. С. Конторович

16462 П. Способ производства легких строительных изделий. Крецшмар, Липинский (Verfahren zur Herstellung von Leichtbaukörpern. Kretzschmar Hermann, Lipinski Friedrich). Пат. ФРГ 935713, 24.11.55

Способ произ-ва легких строительных изделий путем вибрации и последующего твердения пластичной массы, состоящей из слабообожженного SiO_2, извести или цемента, к которым могут также добавляться волокнистые в-ва, зернистые отощающие и газообразующие в-ва (Al-порошок, перекись водорода и др.). П. Беренштейн

16463 П. Способ производства гидравлического вяжущего из гранулированного шлака. Триф (Způsob výroby práškovitého hydraulického pojidla ze zrněné strusky. Trief Victor). Чехосл. пат. 83965, 1.02.55

Патентуется способ произ-ва вяжущего в виде мокроразмолотого гранулированного шлака с добавкой при помоле портландцемента или соды. Е. Стефановский

16464 П. Пористые цементы и бетоны. Шиншецкий, Сундх (Mineral hydraulic binding agents. Schynschetzky W., Sundh E.), Англ. пат. 727277, 30.03.55

Пористые бетоны изготовляются на основе гидравлич. извести или цемента, в том числе шлакового и пуццоланового, и заполнителей практически любого качества посредством введения водорастворимой добавки (Д), содержащей $CaCl_2$, $KClO_3$, медную соль и избыток слабой к-ты для обеспечения кислой среды. Д может содержать также монометиловую целлюлозу, $MgSO_4$ или кианит, темный песчаник и (или) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ с примесью V. Перед введением Д в бетонную смесь могут быть добавлены газо- или пенообразователи. В. Довжик

16465 П. Термоизолирующий материал (Thermal insulating material) [Insulex Mineral products, Ltd]. Англ. пат. 722012, 19.01.55

Термоизолирующий материал состоит из неорганич. волокна (В), особенно искусств., т. е. из камня и (или) стекла, и неорганич. изолирующего вяжущего в-ва (ВВ), состоящего из извести и природного, содержащего кремнезем, материала (кизельгур), взятых в равных кол-вах. Напр., 55—40% (лучше 50—45) каменного В и 5—20% (лучше 10—15) стеклянного В, распределенных в $\geqslant$50-кратном кол-ве воды, смешивают в барабанном смесителе с 40% ВВ, взятого в форме тонкодисперсной водн. пасты, смесь помещают в перфорированные формы, сушат и сформированные блоки обрабатывают в автоклавах под давлением пара 7—10,5 *ат* в течение 1—5 час. Из обработанных блоков нарезают пластины и сушат их в печи. В. Шацкий

16466 П. Способ получения строительных и мебельных деталей. Зиберс (Verfahren zur Herstellung von Bauteilen, insbesondere Mödelteilen. Siebers Conrad). Пат. ФРГ 881323, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 13, 2983 (нем.)]

Древесная мука разлагается конц. H_2SO_4 и замешивается в горячем виде со смесью из расплавленного Na_2CO_3 и кварцевой муки, затем охлаждается добавлением воды. Смесь заливается в формы, вместе с которыми подвергается встряхиванию. К смеси добавляют краситель и окисленное льняное масло. Я. Матлис

См. также: Асфальтобетон, св-ва 14986. Покрытия для бетона 17345

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

16467. Выбор конструкции и расчет конденсаторов для крупных кислородных установок. Елухин Н. К., Иванов М. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та кислород. машиностр., 1956, № 1, 37—45

Изучена теплоотдача при конденсации и кипении, а также условия циркуляции в вертикальном длиннотрубном конденсаторе с кипением внутри труб и конденсацией снаружи. Опыты проводились на металлич. (ММ) и стеклянной (СМ) моделях. На ММ исследованы теплообмен и кратность циркуляции n (отношение кол-ва жидкого кислорода, поступающего в трубки конденсатора, к весовому кол-ву образовавшихся в трубках паров) на медных трубках высотой $H = 1250$ *мм* и с внутренним диам. $d = 4$, 10 и 16 *мм*, а также на трубке $H = 2500$ *мм* и $d = 8$ *мм*; определялись средние по высоте коэфф. теплоотдачи α на сторонах кипения и конденсации. На СМ выполнены визуальные наблюдения за процессами кипения и конденсации на медной и стеклянной трубках $H = 1250$ *мм* и $d = 8$ *мм*. Установлено, что кипение O_2 внутри трубок имеет сначала пробковый, а затем, при увеличении тепловой нагрузки q, стержневой характер с движением пленки жидкости по стенкам трубки; режим кипения в области малых q неравномерен (периодич. вскипания), что объясняется склонностью O_2 к значительным перегревам. Конденсация во всех опытах имела пленочный характер. Теплопередача в длиннотрубных конденсаторах достигает максимума при кажущемся уровне жидкого O_2 (высота светлой жидкости, эквивалентная по создаваемому перепаду давления на входе в трубку и выходе движущемуся столбу паро-жидкостной смеси) в трубках $h = (0,3—0,5)\,H$. При $h > (0,3—0,4)\,H$ трубки по всей высоте заполнены паро-жидкостной смесью; при $h < (0,3—0,4)\,H$ верхняя часть трубок лишь периодически омывается жидкостью. Циркуляция прекращается при $h < 0,25\ H$. Для обычного в конденсаторах температурного напора $\Delta T = 2-3°$ интенсивность теплообмена несколько меньше на стороне кипения, поэтому для конденсаторов данного типа наиболее рациональны гладкие трубки. Размеры труб в исследованных пределах не влияют существенно на интенсивность теплообмена. Для конденсаторов крупных кислородных установок наиболее целесообразно применять тонкостенные (0,5 *мм*) трубки с максим. $d = 9$ *мм* и $H = 2—3$ *м*. Исследования промышленных конденсаторов показали, что для них $q = 640—1910$ *ккал/м² час*, $h = (0,24—0,80)\,H$, коэфф. теплопередачи $K = 430—740$ *ккал/м² час град*. Установленные зависимости $n = f(q, h)$ и $q = \varphi(\Delta T, h)$ позволяют с достаточной точностью рассчитывать длиннотрубные конденсаторы с кипением внутри трубок. Ю. Петровский

16468. Конденсация смеси паров при глубоком охлаждении. **Головинский Г. П.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 6, 1309—1328

См. РЖХим, 1956, 53310.

16469. Новая непрерывная схема производства водорода. **Лавровский К. П., Розенталь А. Л.**, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, **8**, 134—144

Предложена схема непрерывного получения H_2 железопаровым способом на основе водяного газа, образующегося при газификации кокса. Неочищ. от примесей H_2S газ непосредственно направляется в восстановитель (В), где он восстанавливает железную руду, образуя закись и, возможно, сернистые соединения Fe. Восстановленная руда вместе с влажным водяным паром подается в генератор H_2 (Г), где образуется закись-окись Fe и H_2, а также H_2S. Затем закись-окись вместе с газами из В направляется в нагреватель, где происходит окисление сернистых соединений Fe и дожигание газов восстановления. Нагретая руда поступает в В, замыкая цикл. В схеме применяются пылевидные руды, и р-ции осуществляются в «кипящем» слое. Исследованы условия протекания р-ций на отдельных стадиях процесса. Описанный метод проверен на опытной установке производительностью 1 *нм*³ H_2 в час. Т-ра восстановления поддерживалась в пределах 750—850°, в нагревателе 800—850° и в Г 550—650°. Испытания показали возможность организации непрерывного процесса по замкнутой схеме. Содержание примесей в H_2, полученном на обессеренной руде, не превышало 0,1%. А. Ровинский

См. также: Получение H_2 и O_2 электролизом воды 16217

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

16470. Новый метод определения малых концентраций цианистого водорода в воде и сточных водах. **Гад, Шлихтинг** (Neues Verfahren zur Bestimmung kleiner Zyanwasserstoffgehalte im Wasser und Abwasser. Gad G., Schlichting Hilde), Gesundh.-Ingr, 1955, **76**, № 23—24, 373—374 (нем.)

Метод основан на р-ции диметиламинобензилиденроданина (I) с Ag^+, приводящей к образованию соли, окрашенной в красный цвет. В присутствии CN^- эта соль не образуется, так как Ag^+ связываются в комплекс $[Ag(CN)_2]^-$. Потребные реактивы: 1) р-р 30 *мг* I в 100 *мл* ацетона, сохраняющийся в темноте в течение 2 недель; 2) 0,01 н. р-р $AgNO_3$; 3) кристаллич. винная к-та; 4) 10%-ный р-р $CdSO_4$. Для определения простых цианидов к 100—500 *мл* испытуемой сточной воды, консервированной NaOH, добавляют избыток р-ра $CdSO_4$ (осаждение сульфидов) и после подкисления (по лакмусу) винной к-той отгоняют в колбу, содержащую 10 *мл* 0,5%-ного р-ра NaOH (приготовленного на бидистиллате). Следят, чтобы р-р оставался щел. (по фенолфталеину) до конца отгонки. При определении общей конц-ии цианидов (простых и комплексных) 100—500 *мл* сточной воды подкисляют 50 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и аналогично перегоняют. В присутствии H_2S или S^{2-} к щел. дистиллату добавляют р-р $CdSO_4$, подкисляют винной к-той и перегоняют снова. К подготовленной таким образом щел. пробе добавляют 0,5 *мл* р-ра I и титруют 0,01 н. $AgNO_3$ из микробюретки до перехода желтой окраски в розоватую. 1 *мл* 0,01 н. р-ра $AgNO_3$ соответствует 0,52 *мг* CN^-. Чувствительность метода 0,02 *мг* в пробе. Э. Мингулина

16471. Переносный прибор для определения растворенного в воде кислорода. **Бабкин Р. Л.**, Электр. станции, 1956, № 3, 19—21

Действие прибора основано на связывании O_2 лейкоиндигокармином, окисляющимся в индигокармин, по интенсивности синей окраски которого судят о конц-ии O_2. Прибор смонтирован в деревянном ящике 290×110×350 *мм* и весит ~5 *кг*. Он состоит из отборной трубки, снабженной переливом, проточной кюветы, простейшего колориметра, кювет сравнения и редуктора. При длине кювет 200 *мм* чувствительность метода 0,01 *мг/л* O_2, максим. определяемые конц-ии O_2 0,1—0,15 *мг/л*. Время выполнения определения 1 мин. О. Мартынова

16472. Контроль качества воды в котельных. **Маца** (O kontrole vody v kotelnách. Máca Ferdinand), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 4, 190—194; № 6, 301—305 (чеш.)

Рассмотрены вопросы контроля воды в котельных и изложен ход ее анализа с применением портативного ящика-лаборатории. Указаны возможные тепловые потери в паровых котлах и освещены процессы коррозии и накипеобразования. Описаны способы определения жесткости воды, pH, конц-ии PO_4^{3-} и SiO_2. С. Яворовская

16473. Организация водной службы для контроля качества воды в водоемах и водотоках бассейна р. Китаками. **Уцуми** (國土總合開發に伴う北上地域の氣象施設. 内海德太郎), 東北研究, Тихоку кэнкю, 1955, 5, № 5, 4—6 (япон.; рез. англ.)

16474. Зависимость цветения водорослей от концентрации фосфора в воде. **Бенойт** (Relation of phosphorus content to algae blooms. Benoit Richard J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1267—1269 (англ.)

Установление предельной конц-ии P в воде водоемов, ниже которой развитие водорослей не происходит, представляет большие трудности. Водоросли могут усваивать некоторые органич. соединения P (фитин, глицерофосфат), которые не определяются обычным колориметрич. методом с молибдатным реактивом. В результате жизнедеятельности бактерий возможен переход труднорастворимых соединений P в растворимые. Для решения проблемы развития водорослей необходимо определять в водоемах разные формы P и его суммарную конц-ию в воде. М. Губарь

16475. Повышение требований к качеству воды за 75 лет. **Уолман** (75 years of improvement in water supply quality. Wolman Abel), J. Amer. Water. Works Assoc., 1956, 48, № 8, 905—914 (англ.)

16476. Прогресс в области водоснабжения, достигнутый за 75 лет. **Чейс** (75 years of progress in water supply engineering. Chase E. Sherman), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 8, 915—924 (англ.)

16477. Вопросы водоснабжения и очистки сточных вод в Австрии. **Кар** (Les eaux potables et les eaux residuaires en Autriche. Kar Julius), Techn. eau, 1956, **10**, № 113, 39—42 (франц.)

16478. Экономический критерий проектов развития водоснабжения. **Расмуссен** (Economic criteria for water development projects. Rasmussen Jewell J.), J. Irrigat. and Drain. Div. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № IR2, 977-1—977-14 (англ.)

16479. Распределение затрат при проектировании водоснабжения, предназначенного для удовлетворения различных водопотребителей. **Беннетт** (Cost allocation for multi-purpose water projects. Bennett N. B., Jr), J. Irrigat. and Drain. Div. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № IR2, 961-1—961-10 (англ.)

16480. Исследование синтетических детергентов применительно к вопросам водоснабжения и очистки сточных вод. **Кофлин** (Detergent research re-

lated to water and sewage. Coughlin F. J.), Public Works, 1956, 87, № 3, 180, 182—183; Amer. J. Pharmacy, 1956, 128, № 2, 57—69 (англ.)

Изложен план комплексного исследования поведения детергентов (Д) при очистке СВ. В качестве образца Д принят алкилсульфобензол. Предполагается исследовать: 1) влияние Д на образование пены и возможность гашения ее увеличением конц-ии активного ила; 2) способность Д к биохим. разложению; 3) методы анализа Д; 4) поведение в водоемах фосфатов, входящих в состав Д. Н. Ваксберг

16481. Кислородный максимум и определение полярографического коэффициента чистоты воды. Новак (Sauerstoffmaxima in Wässern und die Bestimmung des polarographischen Reinheitskoeffizienten. Novák Zdenek), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1955, 5, № 9, 303—305 (нем.)

Указано на возможность установления степени чистоты воды на основе определения величины кислородного максимума (КМ) на полярографич. кривых исследуемой воды: а) после ее аэрирования $KM = H_x$ *мм* и б) после встряхивания с активным углем для удаления поверхностноактивных примесей $KM = H_y$ *мм*. Полярографич. коэфф. чистоты воды P_{KR} определяется из соотношения: $P_{KR} = (H_x : H_y) \cdot 100$. По величине P_{KR} автор подразделяет воды на 5 классов: I — наиболее чистые воды подземного стока или горных рек $P_{KR} = 90—100$; II — грунтовые и поверхностные воды олигосапробной зоны $P_{KR} = 80—90$; III — поверхностные воды (в летний период), прошедшие хим. обработку, $P_{KR} = 70—80$; IV — поверхностные воды, не отвечающие требованиям, предъявляемым к качеству исходной воды и только в виде исключения подвергающиеся обработке, $P_{KR} = 60—70$; V — сильно загрязненные поверхностные воды $P_{KR} < 60$. О. Мартынова

16482. Убытки от разрушения труб, вызываемого применением некондиционированной воды. Рид (Pipes like these cost you plenty. Reed Robert L.), Plant Admin., 1956, 16, № 4, 93—95, 161—162 (англ.)

16483. Новая станция водоснабжения в Балтиморе. Уэрнер (Baltimore's newest. Werner Bernard L.), Amer. City, 1956, 71, № 7, 106—109 (англ.)

16484. Современная фильтрационная установка. Райбет, Диксон (A water plant can have the operating efficiency of modern industry. Ribet Lee, Dickson W. K.), Public. Works, 1956, 87, № 4, 113—115 (англ.)

16485. Химия обработки воды. Л' Эрмитт (La chimie du traitement d'eau d'après le professeur A. P. Black. L'Hermitte S.), Bull. Soc. techn. brev. Inst. techn. sanit., 1956, 20, № 4, 53—63 (франц.)

16486. Улучшение качества воды. Саммервилл (How to get the most from your water. Summerville J. E.), Mill and Factory, 1956, 58, № 3, 104—106 (англ.)

16487. Обработка воды, применяемой для промышленных надобностей. Фильтрование. — (Le traitement des eaux dans l'industrie. La filtration.—), Ind. franç-achats et entretien, 1956, 5, № 52, 749, 751, 753—754 (франц.)

16488. Исследование работы осветлителей со взвешенным слоем. Макрле, Макрле, Тесаржик (Třetí fáze výzkumu vločkového mraku v laboratoři pro vodní hospodářstvi ČSAV. Mackrle S., Mackrle V., Tesařík I.), Vodní hospodařství, 1955, 5, № 8, 290—294 (чеш.)

Показано, что применение осветлителей со взвешенным слоем резко сокращает время флокуляции и осаждения и дает значительную экономию реагентов. Колебания т-ры поступающей воды не влияют на процесс очистки. З. Бобырь

16489. Смесители и отстойники. Переработанная глава 8-я монографии «Качество воды и ее обработка». — (Mixing and sedimentation basins. Revision of «Water quality and treatment», Chapter 8.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, 47, № 8, 768—790 (англ.)

16490. Аэрирование воды. Переработанная глава 6-я монографии «Качество воды и ее обработка». — (Aeration of water. Revision of «Water quality and treatment». Chapter 6.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, 47, № 9, 873—885 (англ.)

16491. Методы умягчения воды, их преимущества и границы применения. — (Water softening methods. Each has its advantages — and its limitations.—), Plant Engng, 1955, 9, № 8, 106—108 (англ.)

Рассматриваются преимущества и область применения следующих методов водоподготовки; Na- и H-катионирование, Cl-анионирование, содо-известкование (без и с фосфатным доумягчением). Отмечается необходимость проведения периодич. промывок (через 3 месяца) катионитных фильтров хлорной водой для удаления биологич. отложений. Рекомендуется катионитные фильтры при отключении в длительный резерв (на несколько суток) оставлять неотрегенерированными и полностью дренировать из них воду. Н. Субботина

16492. Снижение щелочности воды методом H-катионирования. Рейхлинг (Die Entkarbonisierung über Austauscher und ihre Anwendung. Reichling O.), Z. Techn. Übervachungs-Vereins München, 1955, 7, № 10, 381—383 (нем.)

Рассматриваются преимущества H-катионирования по сравнению с другими способами снижения щелочности воды (известкование, подкисление), а также технологич. схемы H-Na-катионирования (последовательное, совместное, параллельное). Н. Субботина

16493. Опреснение соленых вод. Невилл-Джонс (Fresh water from salt water. Neville-Jones D. J.), Research, 1955, 8, № 11, 423—429 (англ.)

Обзор возможных методов опреснения соленых вод (ионитного, электроионитного, дистилляционного) и их технико-экономич. оценка. Н. Субботина

16494. Полное обессоливание и обескремнивание воды путём совместного H-OH-ионирования. Фишер (Die Vollentsalzung und Entkieselung durch Mischbettfilter. Fischer A.), Z. Techn. Überwachungs-Vereins München, 1955, 7, № 10, 389—391 (нем.)

Регенерация анионита фильтров совместного H-OH-ионирования (после предварительного разделения катионита и анионита на два слоя обратной промывкой) может осуществляться: 1) пропуском р-ра NaOH последовательно через анионит и катионит; при этом возникает опасность выделения твердой фазы $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ в слое катионита; 2) пропуском р-ра NaOH только через слой анионита и отводом его через спец. устройство, расположенное на границе раздела слоев ионитов; 3) так же, как в 2-м случае, но при одновременной промывке слоя катионита водой (снизу вверх) с целью предупреждения соприкосновения р-ра NaOH с катионитом; 4) одновременной подачей р-ров NaOH и к-ты навстречу друг другу и отводом их через указанное выше устройство; время на регенерацию при этом получается миним. Вода, обессоленная методом совместного H-OH-ионирования, имеет солесодержание 0,1—0,25 *мг/л* NaCl, кремнесодержание $< 0,02$ *мг/л* SiO_2. Н. Субботина

16495. Обессоливание воды на паросиловых установках. Лист (Die Bedeutung der Vollentsalzung

im praktischen Dampfkesselbetrieb. List H.), Z. Techn. Überwachungs-Vereins München, 1955, 7, № 10, 384—389 (нем.)

Предельно допустимое кремнесодержание пара котлов высокого давления еще не установлено; для котловой воды ($p > 120$ *ати*) допустимым считается $\leqslant 5$ *мг/л*. Так как известны случаи заноса турбин SiO_2 и при выполнении этих норм, то имеется тенденция к дальнейшему ограничению кремнесодержания в пароводяном тракте. Для снижения стоимости химически обессоленной воды рекомендуется: 1) перед обессоливанием воды производить ее декарбонизацию известкованием (в случаях, когда одновременно требуется обезжелезнение, осветление, удаление гуминовых в-в) или Н-катионированием (катионит слабокислотный); 2) повторно использовать регенерирующие р-ры анионитных фильтров 2-й ступени (сильноосновные аниониты) для регенерации фильтров 1-й ступени (слабоосновные). Для повышения качества обессоленной воды рекомендуются буферные фильтры совместного Н-ОН-ионирования или слабокислотные Н-катионитные (для снижения конц-ии NaOH и поддержания pH на уровне ~ 7). Применение совместного Н-ОН-ионирования для обессоливания турбинного конденсата ограничивается малой термич. устойчивостью анионитовых материалов и их чувствительностью к маслам и солям Fe. Для повышения надежности работы обессоливающих установок рекомендуется применять новые регистрирующие приборы — кремнемеры (точность 0,02 *мг/л*) и измерять электропроводность воды не только после буферных фильтров, но и перед ними.

Н. Субботина

16496. Работа установки по деминерализации воды ионообменными смолами. Итенберг А. М. В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 160—163

Описан 2-летний опыт эксплуатации полупромышленной опытной установки для обессоливания воды, потребляемой при произ-ве CH_2O. Установка, состоящая из 4 ионитных фильтров (диам. 550 *мм*, высота слоя ионита 750 *мм*), работала на исходной воде с общей жесткостью 2—7 *мг-экв/л* по схеме раздельного Н — ОН-ионирования; в качестве ионитов использовались эспатит-1 и эспатит ТМ; удаление CO_2 и SiO_2 не предусматривалось. Регенерация катионита проводилась 5%-ным р-ром HCl, анионита — 10%-ным р-ром соды; расход регенерирующих р-ров составил на 1 *т* очищ. воды 2,5 *кг* HCl и 0,6 *кг* соды. После 2 лет работы емкость поглощения эспатита ТМ снизилась на 21%.

Н. Субботина

16497. Эксплуатационные расходы на установках обессоливания воды. Лемон (Estimated operating cost of water demineralization plants. Lemon Leonard), Sonth. Power and Ind., 1955, 73, № 9, 62, 64, 66 (англ.)

Для определения эксплуатационных расходов рекомендуется пользоваться приведенным в статье графиком (построенным на основе обобщения эксплуатационных данных) зависимости эксплуатационных расходов от состава исходной воды (общего солесодержания и соотношения между общей щелочностью и суммой катионов). Рассматриваются области применения ряда технологич. схем. Схема: Н-катионирование — ОН-анионирование (анионит слабоосновный) — удаление CO_2 — ОН-анионирование (анионит сильноосновный) рекомендуется для обработки вод с высокой конц-ией Cl^- и SO_4^{2-}; схема: Н-катионирование — удаление CO_2 — совместное Н-ОН-ионирование — для вод с высокой щелочностью, требующих особо тщательной очистки.

Н. Субботина

16498. Технико-экономическое сравнение схем ионитного обессоливания и обескремнивания воды. Бухер (Wirtschaftliche Betrachtungen über die Entsalzung und Entkieselung von Wasser mit Hilfe von Lewatit-Ionenaustauscher. Bucher E.), Z. Techn. Überwachungs-Vereines München, 1955, 7, № 11, 403—404 (нем.)

Проведено технико-экономич. сравнение 7 технологич. схем раздельного Н-ОН-ионирования воды с применением сильно- и слабокислотных катионитов и сильно- и слабоосновных анионитов. При выборе схемы необходимо учитывать не только капитальные затраты, но и эксплуатационные расходы, основными из которых являются затраты на реагенты. Показано, что с увеличением числа ступеней обработки воды уд. расход реагентов и эксплуатационные расходы уменьшаются.

Н. Субботина

16499. Выбор материалов электродов ванн для электрохимической обработки воды. Ленчевский О. С. В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 126—136

Производился подбор наиболее стойких электродных материалов для электрохим. обессоливания воды оз. Балхаш с исходной конц-ией Cl^- 9 *мг-экв/л* и SO_4^{2-} 10 *мг-экв/л*. При плотности тока 50 $а/м^2$ и кислотности анолита 0,23—0,3 н. срок службы анодов из графитированного угля 8 различных сортов достигал 6—12 месяцев. Наиболее стойким оказался магнетит, расчетный срок службы которого >10 лет. Для катодов рекомендуется применять нержавеющую сталь.

О. Ленчевский

16500. Подготовка воды для питания паровых котлов в США. Остранд (Matarvattenfrågor i USA. Åstrand Lars), I. V. A., 1956, 27, № 3, 110—120 (швед.)

16501. Подготовка питательной воды для котлов. Махер (Neuzeitliche Speisewasseraufbereitung. Macher Lorand), Brauwelt, 1956, B96, № 1—2, 1—7 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 33364.

16502. Применение диаграммы Санки для учета изменений показателей качества воды при водоподготовке. Шор (Die Analysenwerte in der Speisewasseraufbereitung und das Sankey-Diagramm. Schor), Energie (München), 1954, 6, № 9, 290—294 (нем.)

Приведен пример расчета изменения показателей качества воды после отдельных операций водоподготовки. Для этих же целей может быть использована соответствующе измененная диаграмма Санки (обычно применяемая для подведения теплового баланса, в которой в данном случае тепловые потоки заменены потоками ионов, растворенных газов и т. д.).

О. Мартынова

16503. Аммиачная обработка питательной воды котлов высокого давления на электростанциях системы Ленэнерго. Зайцева З. И., Информ. материалы Ленэнерго за 1954 г. М.— Л., 1955, 50—62

Описывается положительный опыт и отмечаются преимущества применения NH_3 для обработки питательной воды котлов высокого давления на двух электростанциях (сокращение содержания продуктов коррозии железа и латуни в питательной воде; уменьшение их выноса на лопатки турбин; значительное уменьшение коррозии регенеративных подогревателей и др.). NH_3 подается непрерывно в виде 0,1—0,5% р-ра из расчета повышения pH воды до 8,3—9,5.

Н. Субботина

16504. Подготовка воды для промышленного использования. Джебсон (Industrial water treatment. Jebson R. S.), Student Engr, 1955, 8, 91—100 (англ.)

16505. Очистка воды в текстильно-отделочном производстве. Манц (Wasserreinigung im Textilausrüstungsbetrieb. Manz Hermann), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 9, 635—639 (нем.)

Общие соображения по водоподготовке (декарбонизация, умягчение, газоудаление и др.). Н. Субботина

16506. Водоподготовка на ликеро-водочных заводах. Грацианов А. Н., Спирт. пром-сть, 1956, № 1, 19—21

Для получения воды, однотипной по своим органолептич. качествам, рекомендуется проводить известкование воды, а затем подвергать ее Na-катионированию. Г. Опмян

16507. Обработка воды, применяемой в производстве напитков. Слайгер (For better beverages treat your water supplies. Sliger Herbert B.), Food Engng, 1956, **28**, № 3, 84—86, 154, 157 (англ.)

16508. Развитие очистки сточных вод в Ковентри. Берри, Дили (The development of sewage treatment in the City of Coventry. Berry Granville, Deeley Cyril R.), Proc. Instn Civil Engrs, 1956, Part 3, 5, № 1, 41—69 (англ.)

16509. Критический обзор литературы за 1954 г. по вопросам очистки сточных вод, обработки отходов и загрязнения водоемов и водотоков.— (A critical review of the literature of 1954 on sewage, waste treatment, and water pollution.—), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 5, 515—571; № 6, 633—688 (англ.)

16510. Современные методы очистки бытовых сточных вод. Аллен, Фостер (Modern methods of sewage treatment. Allen F. W., Foster W.), Civil Engng and Public Works Rev., 1955, **50**, № 587, 535 (англ.)

Обзорный доклад. Л. Милованов

16511. Практика очистки сточных вод в Канаде. Берри (Canadian practice in sewage works. Berry A. E.), Municip. Utilities Mag., 1956, **94**, № 3, 22—25, 63 (англ.)

16512. Выделение ливневых вод облегчает задачу удаления осадков. Чейнин (Storm water flow selection method eliminates silt problems. Chanin Gerson), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 8, 300—303 (англ.)

Кол-во СВ, поступающих на очистные сооружения во время ливней, возрастает в 4—5 раз. Содержащиеся в них грубодисперсные примеси (диаметр частиц <0,2 *мм*) проходят через песколовку и оседают в первичном отстойнике, останавливая движение скребковых механизмов и затрудняя перекачку осадков. С целью предупреждения этих явлений на станции в Окленде вокруг отстойников был сооружен обводный канал, позволяющий перекрывать доступ СВ в первичные отстойники. Установление момента поступления ливневых вод на станцию основано на определении электропроводности. Уд. сопротивление СВ в среднем составляет 800 *ом*; при сильных же дождях оно становится ⩾1350 *ом* (соответствуя двойному и большему разведению СВ). При повышении уд. сопротивления СВ до этого значения доступ их в отстойники прекращается, и они направляются в обводный канал. А. Фихман

16513. Сооружения для очистки сточных вод. I-II. Конно (水洗便所の浄化槽. 1,2. 今野啓一), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1955, № 52, 34—39; № 53, 64—69 (япон.; рез. англ.)

16514. Модернизация устаревших первичных сооружений для очистки сточных вод. Луц (Zur Modernisierung veralteter Abwasservorreinigungsanlagen. Lutz J.), Gesundh.-Ingr, 1955, **76**, № 9—10, 149—150 (нем.)

Предложена новая конструкция песколовки, не требующая решеток, которая монтируется на сборном канале. На дне канала устроены прорези, через которые проваливается песок; сечение канала на этом участке сужается для увеличения скорости протока. Для отделения мелких взвешенных в-в имеется полупогруженная перегородка. Песколовка работает в комбинации с машиной для предварительного размельчения коммунальных отходов, которые затем поступают вместе со СВ в сборный канал. С. Конобеев

16515. Современное состояние вопроса очистки сточных вод на биофильтрах. Сурьяпракасам (Sewage treatment — trickling filters. Suryaprakasam M. V.), J. Instn. Engrs (India), 1956, **36**, № 10, Part 1, 1790—1808 (англ.)

16516. Принципы работы установок с активным илом. Торпи, Чейсик (Principles of activated sludge operation. Torpey Wilbur N., Chasick A. H.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1217—1233 (англ.)

Описаны следующие схемы работы аэротенков: 1) ступенчатого аэрирования (СА) step-aeration (см. рис. 1);

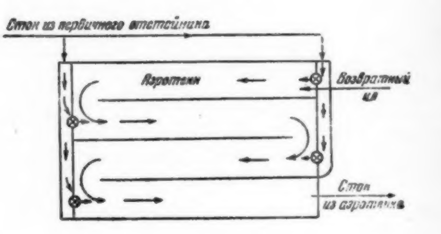


Рис. 1

2) модифицированного аэрирования (МА) modified aeration (см. рис. 2); 3) активизированного аэрирования (АА) activated aeration (см. рис. 3). Эти схемы применяются на 8 обследованных станциях производительностью 42—757 тыс. $м^3$ СВ в сутки.

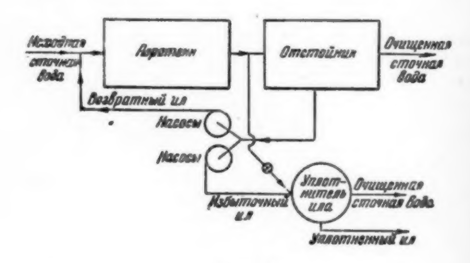


Рис. 2

Отмечены нарушения процесса очистки при уменьшении возраста активного ила (АИ), т. е. среднего времени, в течение которого АИ подвергается аэрированию. Для бытовых СВ возраст ила в сутках T определяется по ф-ле: $T = (VA)/(QC)$, где: V — объем аэротенка, $м^3$; Q — расход СВ, $м^3/сутки$; A — конц-ия взвешенных в-в в аэротенке, *мг/л*; C — то же в СВ. При обычном методе аэрирования T составляет 3—4 суток. СА обеспечивает полную очистку СВ при уменьшении V в 2 раза. МА характеризуется небольшой продолжительностью и малым T (0,2—0,5 суток), что дает экономич. преимущества, но снижает степень очистки. При АА снижаются эксплуатационные расходы и имеется возможность регулировать степень очистки. Приведены

показатели работы указанных схем: нагрузка СВ, процент возвратного АИ, объем подаваемого воздуха,

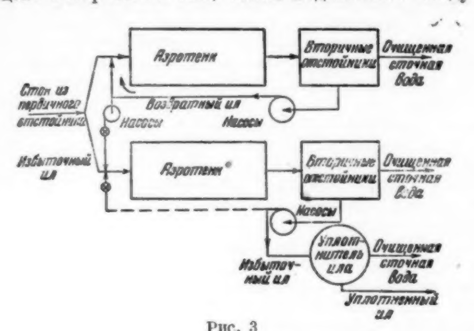
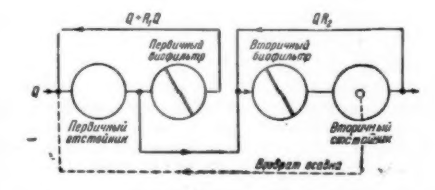


Рис. 3

продолжительность аэрирования T, индекс плотности АИ, процент снижения БПК и грубодисперсных примесей. М. Губарь

16517. Схема и работа образцовой станции очистки бытовых сточных вод. Свифт (Design and performance of an award winning sewage treatment plant. Swift J. V.), Public Works, 1954, 85, № 12, 66—68 (англ.)

Станция биохим. очистки СВ в Орландо является самой большой во Флориде, работающей по следующей двуступенной схеме: расход СВ, поступающих в первичный отстойник, равен $Q(R_1+2)$, где Q — расход СВ,



поступающих на станцию; R_1 — число рециркуляций на 1-й ступени очистки. Из этого кол-ва $Q + QR_1$ проходит через первичный биофильтр и находится в цикле 1-й ступени. После первичного отстойника на 2-ю ступень очистки отводятся СВ с расходом, равным Q, и поступают на вторичный биофильтр, а затем во вторичный отстойник. В цикле 2-й ступени находятся СВ в кол-ве QR_2, где R_2 — число рециркуляций на 2-й ступени. Приведены ф-лы для расчета БПК осветленной СВ в процентах от исходной после 1-й и 2-й ступени. В среднем снижение БПК в первичных отстойниках достигает 76%, грубодисперсных примесей 70,1%. Высокий эффект работы станции объясняется улучшением осаждения грубодисперсных примесей при рециркуляции гумуса после первичных фильтров и вторичных отстойников, а также разбавлением большими объемами частично окисленных СВ после первичного биофильтра. С. Конобеев

16518. Двуступенная схема работы станций очистки сточных вод с активным илом. Имхофф (Two-stage operation of activated sludge plants. Imhoff Karl), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 4, 431—433 (англ.)

При двуступенной схеме работы станций (см. пред. реф.) активный ил (АИ) содержит меньше воды, а АИ 1-й ступени быстрее осаждается. Схема достаточно гибка по отношению к перегрузкам. Недостаток ее — необходимость наличия 2 вторичных отстойников. С. Конобеев

16519. О наивыгоднейшей для эксплуатации глубине аэротенков. Товстолес В. В., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 2, 31—32

На основании ф-лы К. Н. Королькова для расчета кол-ва воздуха в аэротенках и ур-ния адиабатич. сжатия установлена закономерность изменения расхода энергии на продувку 1 *м*³ очищаемых СВ в зависимости от изменения глубины аэротенка H, показывающая, что уд. расход энергии уменьшается с увеличением глубины аэротенка. Аналитически получено следующее выражение: $L / M = 36\,200\,[(1 - H / 10)^{0,286} - 1] : H$, где L — расход энергии на сжатие 1 *кг* воздуха в *кГм*; M — постоянная величина, равная в ф-ле Королькова $(a - b) / k$, т. е. разности БПК СВ, поступающих в аэротенк a и выходящих из него b, деленной на константу аэратора k. С. Конобеев

16520. К вопросу о наивыгоднейшей глубине аэротенка. Демина А. Т., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 8, 23—24

Дополнительно к данным Товстолеса (см. пред. реф.) показано, что глубокие аэротенки более выгодны еще потому, что в них расход энергии на преодоление сопротивления сети труб и аэраторов составляет меньшую часть от расхода ее на сжатие воздуха до давления, равного глубине столба воды в аэротенке. Расчет по ф-ле, приведенной в статье В. В. Товстолеса, показывает, что если потеря давления на распределение воздуха равна 1 *м* вод. ст., то с увеличением глубины аэротенка от 2 до 5 *м* расход электроэнергии на подачу воздуха в аэротенк уменьшается на 26%. А. Демина

16521. Борьба с пенообразованием при очистке сточных вод активным илом. Вутен (Activated sludge froth control. Wooten John L.), Water and Sewage Works, 1956, 103, № 1, 44 (англ.)

С целью борьбы с пенообразованием (вызываемого наличием синтетич. детергентов) рекомендуется поддерживать определенную скорость протока СВ через аэротенк. Дефицит O_2 должен поддерживаться на уровне 3,5—4,5 *мг/л*, конц-ия взвешенных в-в 2000 *мг/л*. Для разрушения детергентов вводят спец. культуры микроорганизмов и создают условия, благоприятные для их развития. А. Фихман

16522. Станция очистки бытовых сточных вод в Бауэри-Бей. О'Лири (Bowery Bay sewage plant-the latest word. O'Leary William A.), Engng News-Rec., 1955, 154, № 19, 49—51, 54, 56 (англ.)

Разработан проект расширения станции, увеличивающий ее производительность с 160 000 до 480 000 *м*³/*сутки* СВ. В состав сооружений входят первичные отстойники, аэротенки, вторичные отстойники, концентраторы-уплотнители осадка и метантенки. Расположение аэротенков позволяет работать по схемам ступенчатого аэрирования и активизированного аэрирования (см. реф. 16516). Использован новый тип концентратора-уплотнителя, в котором смесь свежего осадка и избыточного активного ила подается под поверхность осадка в уплотнитель на глубину 2,1 *м*. Нагрузка на 1 *м*² площади концентратора в сутки составляет ~64 *кг* сухого в-ва или 3,12 *м*³ жидкого осадка. Время пребывания осадка в концентраторе ~2,8 часа. Концентратор рассчитан на доведение сухого в-ва в осадке до 6—12%. Предусмотрена 2-ступенчатая схема сбраживания осадков в метантенках с выносными подогревателями и насосами для подачи и циркуляции осадка. Миним. т-ра сбраживания 38°. С. Конобеев

16523. Станция очистки сточных вод. Роуан (A purer Potomac. Rowan P. P.), Instrumentation, 1956, 9, № 1, 26—28 (англ.)

Построена 1-я из 5 станций, предназначенных для очистки СВ, спускаемых в реку Потомак (США). Стан-

ция рассчитана на пропуск 30 000 $м^3$/*сутки*. Управление станцией производится с центрального щита, на котором нанесена технологич. схема процесса и установлены контрольно-измерительные приборы. Работа насосов, подающих СВ, регистрируется шеститочечным хронографом. Автоматически регулируется т-ра при подсушивании осадка. Осадок после подсушки продается как удобрение, чем окупается стоимость процесса очистки. И. Ихлов

16524. **Модернизация станции очистки бытовых сточных вод в Джэксонвилле.** Тернидж (Jacksonville's modernized sewage treatment plant. Turnage A. C.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 5, 222—223 (англ.)

16525. **Расширение станции очистки сточных вод в Грейтер-Уиннипег.**— (Enlarged sewage-treatment facilities for Greater Winnipeg.—), Municip. Utilities Mag., 1956, 94, № 7, 23—27, 56 (англ.)

16526. **Схемы вновь построенных станций очистки бытовых сточных вод с использованием активного ила.** Нехватал (Nové aktivační čistírny. Nechvátal J.), Voda, 1956, **35**, № 5, 155—158 (чеш.)

16527. **Перспективы развития канализования и очистки сточных вод в Манукау (Окленд).** Коллом (Some features of the Manukau (Auckland) sewerage scheme. Collom C. C.), Surveyor, 1956, **115**, № 3358, 649—653 (англ.)

16528. **Месячник борьбы за чистоту водоемов и водотоков.** Горалек (Měsíc čistoty toků. Horálek Josef), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 10, 473—475 (чеш.)

Излагается программа мероприятий. Основное внимание уделяется снижению кол-ва отходов (главным образом сырья и полупродуктов), сбрасываемых со СВ. Намечаются мероприятия по разделению СВ с повторным использованием ряда из них (после возможной очистки). Неочищ. или полуочищ. СВ рекомендуется применять для удобрения или для откорма рыбы в прудах. З. Бобырь

16529. **Некоторые проблемы сброса радиоактивных сточных вод.**Ояма (放射性廢棄物の處理問題. 大山義年), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, **8**, № 12, 510—514 (япон.)

16530. **Регенерация отходов гальванических установок.** Уэйсберг, Куинлан (Recovery of plating waster. Weisberg Louis, Quinlan E. J.), Plating, 1955, **42**, № 8, 1006—1011 (англ.)

СВ з-да телевизионных антенн были разделены на 3 группы, содержащие: 1) цианиды; 2) хроматы; 3) к-ты и щелочи. СВ последней группы обезвреживались путем взаимной нейтр-ции (с возможной добавкой оснований или к-т). Из СВ двух первых групп цианиды и хроматы регенерировались. Регенерация цианидов оказалась возможной в результате введения противоточной промывки изделий, осуществляемой последовательно в 4 ваннах. В процессе работы конц-ия цианидов в 1-й ванне доводилась до 2145 *мг/л*; во 2-й — 157 *мг/л*, в 3-й — 11 *мг/л*, в 4-й — 5 *мг/л*. Свежая вода подавалась в 4-ю ванну. Вода из 1-й ванны шла на упаривание в двуступенчатую вакуумную установку. Работа 1-й ступени проводилась при остаточном давл. 310 *мм* рт. ст. (т-ра 80°), 2-й — при 60 *мм* рт. ст. (т-ра 40°). Сконцентрированный р-р цианидов шел на повторное использование. Ионы Zn^{2+}, попадавшие в р-р, переводились в сульфиды. Случайно попадавшие ионы CrO_4^{2-} восстанавливались гидросульфитом. Полученный дистиллат, содержавший в небольших конц-иях цианиды, шел в качестве добавка свежей воды в 4-ю ванну. Для извлечения H_2CrO_4 из промывных вод после хромирования применялось фильтрование их через сильноосновные аниониты. Последние регенерировались р-ром NaOH (тремя порциями по противоточной схеме) и H_2CrO_4 получалась в виде Na_2CrO_4, для превращения которого в H_2CrO_4 р-р фильтровался через Н-катионит. Отработанный катионит регенерировался H_2SO_4. Р-р от регенерации, содержащий Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} и некоторое кол-во H_2SO_4, нейтрализовался известью и отстаивался, после чего мог быть сброшен. С. Конобеев

16531. **Очистка сточных вод от установок гальванизации завода серебряных изделий.** Додж, Уокер (Disposal of plating wastes at a silverware plant. Dodge Barnett F., Walker Charles A.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1954, **41**, 230—237 (англ.)

СВ, образующиеся на з-де, делятся на 3 группы: щел. (I), содержащие CN^- ($\sim$22 *мг/л*), мыла, бораты, ортосиликаты, керосин и в небольшой конц-ии Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}; кислые (II), содержащие (в *мг/л*): H_2SO_4 1700, HNO_3 2000, HCl 240, Cu^{2+} 135, Ni^{2+} 33, Zn^{2+} 65 и в небольших конц-иях $Cr_2O_7^{2-}$ и Ag^+; серебросодержащие (III) с конц-ией (в *мг/л*): Ag^+ 270, Cu^{2+} 12, Ni^{2+} 5, Zn^{2+} 9, CN^- 155. I отстаивают, отделяют от них масла и окисляют CN^- гипохлоритом при pH 8,5 (время р-ции 2 часа, расход Cl_2 7,5—8,5 *г* на 1 *г* CN^-) или при pH 10,5 (окисление до CNO^- 20 мин., а затем до CO_2 и N_2 при pH 6,5 20 мин.). Воду затем подкисляют II или $FeCl_3$ до pH 3, добавлением $Ca(OH)_2$ (до pH 8,5) высаживают гидроокиси тяжелых металлов и фильтруют через песчаный фильтр. Остаточная конц-ия Cu^{2+}, Zn^{2+} и $CN^- < 1$ *мг/л*. II расходуются на подкисление I. К III добавляют Cl_2 в кол-ве 3,5 *г* на 1 *г* CN^-, перемешивают 4 часа и отстаивают 12 час. CN^- окисляются до CNO^-, Ag^+ в виде AgCl выпадает в осадок. Отстоявшуюся воду присоединяют к I (для совместного разрушения CNO^-), AgCl промывают и регенерируют из него Ag. Извлечение Ag достигает 99%. Л. Милованов

16532. **Очистка методом ионирования сточных вод от процесса анодизирования алюминиевых деталей.** Коркоран (Treatment of anodizing wastes by ion exchange. Corcoran Lacern M.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1259—1261 (англ.)

СВ, образующиеся на предприятии, делятся на две группы: 1) конц. отработанные ванны, содержащие H_2CrO_4 с примесью Al^{3+}; 2) промывные СВ, содержащие H_2CrO_4. 1-е пропускают через спец. стирольный Н-катионит (устойчивый к действию конц. H_2CrO_4), на котором задерживаются Al^{3+}. Фильтрат, представляющий р-р чистой H_2CrO_4, возвращается в произ-во. Катионит регенерируется H_2SO_4 60° Bé. Промывные СВ пропускают через сильноосновный ОН-анионит, на котором задерживаются CrO_4^{2-}. Анионит регенерируется NaOH, давая 2—3%-ный р-р Na_2CrO_4. Последний пропускается через Н-карбоксикатионит. Получающийся при этом р-р H_2CrO_4 также возвращается в произ-во. М. Лапшин

16533. **Сброс промышленных сточных вод.** Слейд (The disposal of industrial waste. Slade F.), Mach. Lloyd Overseas Ed., 1955, **27**, № 19, 69, 71—76 (англ.), 70, 76 (исп.)

Для того чтобы избежать сброса отработанных травильных ванн в водоемы и водотоки и неизбежно связанной с этим их очистки, рассматривается возможность извлечения из них $FeSO_4$ и $FeCl_2$ путем кристаллизации (возможно после предварительного упаривания). Кристаллизация производится в 2 стадии: при охлаждении до 15°, а затем до $\leqslant 0°$. Кристаллы отделяются центрифугированием и промываются водой. Маточный р-р упаривается до плотности 1,74 и может быть повторно использован в травильных ваннах. Упаривание производится в барабанах, подогреваемых дымовыми газами с т-рой 600°. Вакуум-упаривание

производится при 25° с глубиной вакуума до 711 *мм* рт ст. Приведены схемы различных установок.
Л. Милованов

16534. **Установка для получения концентрированной аммиачной воды и система сброса сточных вод в Стокпорте. Лорд** (The C. A. L. plant and effluent disposal system at Stockport. Lord J. K.), Gas World, 1956, **143**, № 3738, 790—796 (англ.)

16535. **Сточные воды бумажных и картонных фабрик, деревообрабатывающих, и древесномассных заводов. Вульч** (Abwässer der Holzverarbeitung, der Papier- und Pappenfabriken und der Holzschleifereien. Wultsch Ferdinand), Österr. Papier-Ztg., 1955, **61**, № 7, 11, 13, 15 (нем.)

Приведены схемы баланса производственной и СВ по отдельным цехам рассматриваемых предприятий, а также схемы водоснабжения, канализации и оборота воды. Отмечается малая эффективность существующих ловушек для бумажного волокна и рекомендуется максим. использование СВ в обороте (напр., в произ-ве древесной массы возможен 98%-ный оборот воды). Для очистки СВ наиболее пригодны осветлительные пруды и отстойники, скорость воды в которых не должна превышать 0,25—0,5 *м/сек*. С. Конобеев

16536. **Обесцвечивание сточных вод от производства крафт-целлюлозы. Моджо** (Color removal from kraft mill effluent. Moggio W. A.), Tappi, 1955, **38**, № 9, 564—567 (англ.)

СВ имеют цветность 500—1000° по платино-кобальтовой шкале. При биохим. окислении СВ цветность снижается только на ~30%; при обработке активным углем — на 95%, но стоимость способа слишком высока. Наиболее подходящим является известкование при дозировках 2 *кг* $Ca(OH)_2$ на 1 $м^3$ СВ. Время перемешивания 1 час. После 24-часового отстаивания осадок содержит 5,4% сухого в-ва. Он карбонизируется (до pH 6,5) и обезвоживается на вакуум-фильтре. После прокаливания для сжигания задержанных красящих в-в получают CaO и CO_2, которые повторно используются. Л. Милованов

16537. **Сточные воды от производства вискозы и их очистка. Мотл** (Vody z výroby viskosových vlăken a jejich čištění. Mottl J.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 12, 442—447 (чеш.)

Приведена характеристика состава кислых и щел. СВ и общего стока. Очистка СВ состоит в нейтр-ции и удалении грубодисперсных примесей. При нейтр-ции известковым молоком на 1 *кг* свободной H_2SO_4 расходуется 1 *кг* технич. извести с содержанием 70% CaO. Грубодисперсные примеси удаляются отстаиванием (после 2-часового отстаивания в осадок выпадает 78% грубодисперсных примесей). При коагуляции $FeClSO_4$ (дозы 100—400 *мг/л*, pH 6,65—11,8) окисляемость снижается на 31,7%, БПК на 39,9%. Использование образующихся осадков в качестве удобрения не дало положительных результатов. С. Яворовская

16538. **Дискуссия по статье: Шлихтинг «Опыты по очистке сточных вод кожевенных заводов». Депнер, Германс.—Ответ автора** (Stellungnahme zu dem Aufsatz «Reihenversuche zur Klärung der Abwässer der Lederwerke in Worms». Depner, Germans.— Antwort vom Autor), Leder, 1955, **6**, № 6, 133-135 (нем.)

Указывается, что в условиях, приведенных в статье Шлихтинга (РЖХим, 1956, 4681), в прудах создается резкий дефицит O_2, и рыбы в них жить не могут. Соли Cr во всех степенях окисления токсичны для низших организмов, и поэтому развитие их в прудах также невозможно. В своем ответе Шлихтинг подчеркивает необходимость интенсивного аэрирования смеси бытовых и кожевенных СВ. Он рассматривает СВ кожевенных з-дов как источник белкового питания, бытовые СВ как носителей зародышей, развитие и жизнедеятельность которых могут повести к устранению из смеси СВ примесей, вредных для рыб. М. Лапшин

16539. **Обработка сильно токсичных промышленных сточных вод активным углем с биохимической доочисткой. Шарп, Ламден** (Treatment of strongly bactericidal trade effluent by activated charcoal and biological means. Sharp D. H., Lambden A. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 39, 1207—1216 (англ.)

СВ, образующиеся на з-де, производящем органич. нитросоединения, хлоропроизводные, амины, инсектициды и другие продукты, содержат (в *мг/л*): растворенных солей 7400—29000, динитрокрезола 62—190, фенола 79 — 340, вторичных аминов до 20, гликолевой к-ты 248—2040, меди до 10. Они имеют 1,1—1,9 *г/л* 4-часовую окисляемость и 1,8—2,4 *г/л* $БПК_5$. Очистка их осуществлена по следующей схеме. Подкисление H_2SO_4 до pH 7,5; пропуск через фильтр с активным углем; добавление 0,36 *кг/м³* СВ извести для осаждения Cu^{2+} (снижение конц-ии Cu^{2+} на 97%); отстаивание; нейтр-ция H_2SO_4; разбавление речной воды и добавка бытовых СВ; доочистка на биофильтрах; аэрирование; отстаивание и сброс в водоем. Расход активного угля 5,3 *т* на 1000 $м^3$ СВ. Регенерация его производится прокаливанием при 750° в течение 1 часа. В результате очистки наблюдается снижение (в %): окисляемости 96—97, БПК 98—99, окраски 97, динитрокрезола >99, фенола >99; гликолевой к-ты 97. Л. Милованов

16540. **Утилизация и удаление осадков бытовых сточных вод. Тауненд** (The utilisation and disposal of sewage sludge. Townend C. B.), Fluid Handling, 1955, № 61, 48—50 (англ.)

Обзорный доклад. С. Конобеев

16541. **Возможность использования осадков сточных вод для удобрения почвы. Андерсон** (Sewage sludge for soil improvement. Anderson M. S.), Circ. U. S. Dept Agric., 1955, № 972, 27pp (англ).

Исследованы образцы осадков ряда очистных станций США на разных стадиях обработки. Осадки активного ила более постоянны по составу (по сравнению со сброженными осадками первичных отстойников), содержат больше N и меньше золы. Кол-во P непостоянно и зависит от местных условий. K во всех пробах мало. В лабор. условиях нитрификация сброженного осадка в течение 16 недель проходила на 18—25%, активного ила — на 50—60%. Содержание микроэлементов в активном иле и в сброженном осадке (соответственно в *мг/кг*): Cu 0,4—1,5 и 0,3—0,5; Zn 0,9—3,6 и 1,4—2,2; B 6—75 и 4—8; Mn 65—190 и 120—790; Mo 6—45 и 2—7. Н. Ваксберг

16542. **Достижения в области канализации сточных вод за период с 1/X 1954 по 1/XII 1955 года.**— (Advances in sewerage in the period from October 1, 1954, to December 1, 1955.—), J. Sanit. Engng Div. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № 3, 1013-1—1013-17 (англ.)

16543. **Насосы, применяемые в водоснабжении. Гутарев** (Die Pumpe im Wasserwerksbetrieb. Hutarew Georg), Gas und Wasserfach, 1954, **95**, № 19/20, 644—649 (нем.)

16544. **Новые расходомеры для фильтровальных станций. Стовер** (New rate controller for water filter plants. Stover E. Frank), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 4, 160—162 (англ.)

16545. **Водомеры (Исторический обзор и практическое применение). Грир** (Water meters. Their history and practical applications. Greer H. C.), Municip. Utilities Mag., 1956, 94, № 4, 21—23, 53—55 (англ.)

16546 К. **Исследование воды на месте. Практическое применение на месте полумикрометодов, раз-**

работанных академиком Мауча. Донаси (Helyszíni vízvizsgálat Maucha Reszö akadémikus félmikro helyszíni modszereinek gyakorlati alkalmazása. D o n á s z y E r n ő, Budapest, Mwzőgazd. Kiadó, 1955, 179, l., 15. 50, ft.) (венг.)

16547 К. **Методы химического анализа производственных сточных вод. Л у р ь е Ю. Ю., Р ы б н и к о в а А. И.** Перев. с русс. (Metody analizy chemicznej ścieków przemysłowych. L u r'e J u. J u., R y b n i k o v a A. I. Tłum. z ros. Warszawa, Państw. Wydáwn. Techn, 1955, **183**, 1 nlb., s., il. 13, 40 zł.) (польск.)

16548. К. **Забота о чистоте вод. Сборник № 5. П е т р у** (Péče o čistotu vod. 5. díl. Sborník. P e t r ů A d o l f et at. Praha, SNTL, 1956, 254, (1) s., il., 24, 45 Kčs) (чеш.)

16549 П. **Конструкция фильтра. Б а р с т о у** (Filter construction. B a r s t o w E u g e n e D.). Пат. США 2716490, 30. 08. 55

Фильтр представляет собой резервуар прямоугольного сечения, разделенный горизонтальной многослойной пористой фильтрующей перегородкой на 2 камеры, из которых нижняя служит приемником для сбора профильтрованной воды. Боковые стенки и днище нижней камеры выполнены отдельно от стенок и днища верхнего резервуара и служат опорой для пористой перегородки. Фильтрование воды производится сверху вниз, подвод промывной воды осуществляется через нижнюю камеру. Н. Субботина

16550 П. **Аппарат для замера расхода обеззараженной воды. Р о т у э л л** (Devices for measuring and controlling sterile water. R o t h w e l l E.) [Thackray, Ltd]. Англ. пат. 713953, 18. 08. 54 [J. Appl. Chem., 1955,. 5, № 3, i315—i316 (англ.)]

Аппарат состоит из камеры и клапана с седлом, позволяющих производить периодич. или непрерывный расход обеззараженной воды в предварительно измеренных кол-вах. Л. Фальковская

16551 П. **Дехлорирование воды. Т о б а т а, Ф у к у д а** (遊離鹽素を含む水の精製法. 漆畑哲夫,福田圭佑), [味の素株式會社, Aji no Moto Kabushiki Kaisha] Япон. пат. 738, 7. 02.55

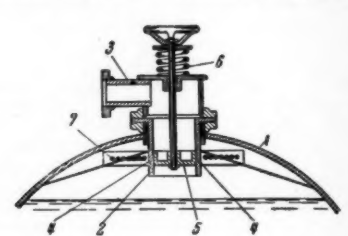
Воду, содержащую свободный Cl_2, обрабатывают активным углем, предварительно нагретым в течение 30—60 мин. при 300—500°. 1 *кг* угля достаточен для дехлорирования 600—850 *м*³ воды с конц-ией Cl_2 0,25 *мг/л*. На 1 *л* воды берут 1 *г* угля крупностью 20—80 меш. После дехлорирования вода может быть подвергнута ионированию для удаления минер. примесей. М. Гусев

16552 П. **Использование цементной пыли для очистки мутных и загрязненных вод и для регулирования pH. М а э д а, М и я с у, К а в а м у р а** (セメントダストを凝集沈澱補助劑及び PH 調節劑として用い濁水又は汚水を處理する方法。前田稔, 美安和夫, 河村勤) [阪神上水道市町村組合, Hanchin Suido Ichi Machi Mura Kumiai]. Япон. пат. 6837, 26.09.55

При очистке поверхностных и подземных вод коагуляцией $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ рекомендуется для регулирования pH применять цементную пыль, являющуюся побочным продуктом при произ-ве цемента. Пример. Для очистки воды с pH = 6,7, щелочностью 22° и мутностью 1000° требуется 60—70 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$. При добавке же 15 *мг/л* цементной пыли расход $Al_2(SO_4)_3$ сокращается вдвое. М. Гусев

16553 П. **Аппарат для дегазации воды, в частности для питания паровых котлов** (Apparatus for degasifying or deaerating water, particularly boiler feedwater) [Koninklijke Machinefabriek Geb. Stork & Co. N. V.]. Англ. пат. 72037, 29. 12. 54

Вода, поступающая в корпус аппарата *1*, разбрызгивается через отверстия *4*, расположенные по окружности цилиндра *2*. Сечения отверстий изменяются в зависимости от положения поршня *5*, определяемого давлением воды, поступающей в аппарат через патрубок *3*; при наивысшем положении поршня свободное сечение отверстий минимально. Поршень поднимается пружиной *6*. Пар подводится в корпус аппарата под уровень воды; выделяющиеся газы отводятся через дырчатую трубу *7*, установленную выше разбрызгивающих отверстий. Н. Субботина



16554 П. **Способ обессоливания водных растворов** (Verfahren zur Entsalzung wässriger Flüssigkeiten) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 934339 20.10. 55

При последовательном H-OH-ионировании воды с применением анионитов на основе *м*-фенилендиамина остаточная конц-ия Cl^- составляет 10—15 *мг/л*. Для улучшения эффекта обессоливания в воду перед ее анионированием рекомендуется вводить CO_2 с целью получения в фильтрате анионитных фильтров $NaHCO_3$ (вместо NaCl), легко удаляемого при последующем H-катионировании. Н. Субботина

16555 П. **Способ получения обессоленной и обескремненной воды** (Verfahren zur Herstellung eines entsalzten und entkieselten Wassers) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 925278, 17.03.55

Исходная вода последовательно пропускается через H-катионитный и OH-анионитный фильтры, где удаляются сильные к-ты, и 2-й OH-анионитный фильтр, загруженный сильноосновным анионитом. Перед анионированием из воды удаляется CO_2. Н. Субботина

16556 П. **Метод регенерации цеолитов, адсорбировавших железо. М а ц у б а р а** (鉄成分を吸着したゼオライトの脱流法。 松原朝式), [宇部曹達工業株式會社, Ube Soda Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 5369, 26.08.54

Для регенерации цеолит обрабатывают р-рами сульфидов или цианидов аммония и щел. металлов. М. Гусев

16557 П. **Способ перемешивания ионитов после регенерации в фильтрах совместного H-OH-ионирования. Ф р е й** (Verfahren und Einrichtung zum Mischen der ionenaustauschenden Harze einer Entsalzungseinrichtung für Wässer. F r e y O t t o) [A.-G. Brown]. Пат. ФРГ 935719, 24.11.55

Во избежание загрязнения ионитов маслами при их перемешивании сжатым воздухом от компрессоров (в котором всегда содержатся масла) рекомендуется использовать атмосферный воздух. Его поступление в слой ионитов через дренажную систему обеспечивается созданием вакуума над фильтрующим слоем. Н. Субботина

16558 П. **Аппарат для дистилляции воды, содержащей примеси. А г н ь ю** (Apparatus for distilling water containing impurities. A g n e w E. A.). Англ. пат. 731997, 15.06.55

В аппарате, имеющем назначение утилизировать солнечное тепло для генерирования электроэнергии и для дистилляции воды (в том числе морской), получаемый пар используется для привода турбинки, сопряженной с генератором тока; дополнительная энергия может быть получена при использовании разности отметок испарительного сосуда и конденсатора. Повышению общего к. п. д. установки способствуют

вакуумирование испарительного сосуда и применение спец. плиток перекрытия его, применение термосифонной циркуляции воды и спец. система эвакуации воздуха. О. Ленчевский

16559 П. Дистилляция морской воды. Коанда, Коанда (Method of and means for obtaining a supply of fresh drinkable water. Coanda H., Coanda M.). Англ. пат. 737909, 5.10.55

Для получения пресной воды влажный теплый воздух поступает в трубчатый холодильник, где охлаждается до т-ры ниже точки росы. Сконденсированная в межтрубном пространстве влага отбирается для использования. Охлаждающая жидкость, пройдя по трубкам холодильника, прокачивается насосом (с приводом от ветродвигателя) через зарытый в грунт теплообменник, где вновь охлаждается. Содержание водяных паров в воздухе, поступающем в установку, повышается путем предварительного пропуска его через увлажнительную камеру, орошаемую подогретой солнцем морской водой. Проток влажного воздуха через установку регулируется системой решеток в виде жалюзи, позволяющей поддерживать в системе разрежение. О. Ленчевский

16560 П. Метод выпаривания жидкостей, содержащих накипеобразователи. Рамен (Sätt vid indunstning av vätskor, som innehålla inkrustbildande ämnen. Ramén T.). Швед. пат. 148692, 1.02.55

Жидкость после частичного выпаривания в одно- или многоступенчатом аппарате поступает в замкнутую систему, в которой поддерживается т-ра, достаточная для полного или частичного выпадения накипеобразователей. Соответствующее кол-во жидкости отбирается из этой системы и снова поступает в испаритель. О. Ленчевский

16561 П. Способ обескремнивания воды. Фрейхольд (Verfahren zur Entkieselung von Wässern. Freyhold Helmut von) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925700, 28.03.55

Для обескремнивания рекомендуется вводить в воду р-ры силикатов щел. металлов и соли 2- или 3-валентных металлов, в частности Fe, Al и Mg, с последующим отделением выпавших осадков. Порядок введения в воду реагентов безразличен. Следует применять силикаты с соотношением $SiO_2 : Na_2O$ (в молях) 3,8 : 1 — 4,4 : 1. Соотношение между кол-вами добавляемых солей 2- или 3-валентных металлов и SiO_2 должно составлять 10 : 1 — 2 : 1 (по весу). Улучшение процессов осаждения и хлопьеобразования (в результате добавки силикатов) позволяет сократить дозировку остальных реагентов, что благоприятно отражается на изменении солесодержания воды. Остаточное кремнесодержание обработанной воды составляет ~0,8 *мг/л*. Н. Субботина

16562 П. Способ удаления меди из сильно разбавленных водных растворов. Циммерман, Бринкман (Verfahren zur Entfernung von Kupfer aus wässrigen Flüssigkeiten. Zimmermann M., Brinkmann Georg) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 934350, 20.10.55

Следы Cu из воды для питания котлов, конденсата и т. п. удаляются путем обработки активным углем, содержащим свободные основные группы. Такой уголь получается при действии на него конц. к-т и щелочей. Регенерация угля производится разб. к-тами. Поглощение комплексных соединений Cu затруднено. Удаление Cu может быть совмещено с обескислороживанием воды (напр., добавкой N_2H_2). Р. Франкфурт

16563 П. Внутрикотловая обработка воды (Steam generation and compositions for steam quality) [National Aluminate Corp.]. Англ. пат. 721924, 12. 01. 55

При обработке воды пеногасителями, являющимися диэфирами полиоксиалкиленгликолей, в которых полиоксиалкиленная цепь содержит по крайней мере одну замещ. или незамещ. оксиметиленовую группу, рекомендуется одновременно добавлять к воде таннин, таннинoвую к-ту, пирогаллол, пирокатехин, флороглюцин, лигнинсульфонат натрия или десульфированный лигнин. Эти добавки предотвращают хим. взаимодействие Mg^{2+} с пеногасителем. Н. Субботина

16564 П. Аппарат для растворения и пропорционального дозирования в воду реагентов (Water treatment proportioning device) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 720014, 15.12.54

Аппарат для растворения брикетов — реагентов и дозирования р-ра в тендер локомотива (по мере заполнения его водой) представляет собой стальной резервуар с решеткой в нижней части для размещения брикетов и с двумя вертикальными трубами. Одна из них служит для выпуска р-ра в тендер, другая — для впуска воды в аппарат и выпуска воздуха. В верхней части этой трубы расположен воздушный клапан с гидропроводом от уровня р-ра в аппарате. В. Клячко

См. также:
Анализ: Na^+ 15185; Ca^{2+} 15659, 15751; Mg^{2+} 15742; $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 15747; Fe^{2+} 15797; SO_4^{2-} 15648; $NO_3^- + NO_2^-$ 15817, 15888; F^- 15842, 15843; O_2 15831. Св-ва примесей: гуминовые к-ты 15625; разложение цианатов в воде 14754; растворимость кремнекислоты 14980. Физ.-хим. основы технологии: гидролиз Al^{3+} 14875; гидролиз $FeCl_3$ 14757; скорость окисления Na_2SO_3 кислородом 14756. Иониты: общие вопросы 14976, 17229; теория процесса 14967, 14968; противоточный ионный обмен 17947; интенсификация процесса 17979; селективность 17230; ионитовые мембраны 14975; синтез 17310. Коррозия паровых котлов 17850. Утилизация и удаление отходов: сульфитные щелока 17404—17412. Водоемы и водотоки: влияние водорослей 15184. Реагенты: гидратация метафосфорных к-т 14759; основные сульфаты Al 14403; гель $Al(OH)_3$ 14984; желатинизация золя кремнекислоты 15002. Подготовка воды для пром. надобностей 17804.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор *М. О. Хайкин*

16565. Коксохимическая промышленность Советского Союза. Шпилевич (Przemysł koksochemiczny Związku Radzieckiego. Szpilewicz A.), Przem. chem., 1955, **11**, № 10, 535—538 (польск.)

16566. Теория самовозгорания углей. Мапстон (A spontaneous combustion theory. Mapstone Geo. E.), Chemistry and Industry, 1954, № 23, 658 (англ.)

16567. Химический состав угля. Драйден (Chemical structure of coal. Dryden I. G. C.), Fuel, 1953, **32**, № 3, 394—396 (англ.)
См. также РЖХим, 1953, 9553

16568. О природе и свойствах сланца-кукерсита. Труу (Põlevkivi-kukersiidi olemusest ja omadustest. Truu H.), Eesti nsv teaduste akadeemia toimetised 1954, III, № 3, Изв. АН ЭстССР, 1954, **3**, № 3, 381—390 (эст.; рез. русс.)

16569. Термический крекинг углей. Сообщение I. Оранский Н. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 759—764

Приводятся результаты лабор. исследования термич. крекинга гумусового угля Суйфунского месторождения в автоклаве емк. 150 *мл*; уголь предварительно измельчался до размеров зерен 0,1—1 *мм* и растирался до получения пасты в смеси с каменноугольным маслом из первичной смолы. Показано, что глубина крекинга органич. массы угля при 400—410° достигает 35—40%, при регенерации р-рителя 85—90%. В. Кельцев

16570. Проект международной научной классификации бурых углей. Пахалок И. Ф., Стандартизация, 1956, № 1, 43—45

Проект разработан проф. Раммлером (ГДР) и согласован в рабочей группе при Комитете по углю Экономической Комиссии для Европы. В основу классификации положены параметры: содержание влаги и выход смолы. Установлено 5 классов углей, причем в качестве параметра класса предлагается общее содержание влаги на беззольное топливо. Выход смолы на условную горючую массу принимается за параметр группы, по которому угли разбиваются на 4 группы. Предлагаемая система имеет 20 подразделений. В заключение описываются методы определения параметров, указанных в классификации. И. Руденская

16571. О классификации углей. Барбу, Штефэнеску (Despre clasificarea cărbunilor. Barbu I., Ştefănescu J.), Standardizarea, 1954, **6**, № 11, 7—16 (рум.; рез. русс.)

Рассмотрено состояние вопроса о классификации углей в разных странах. И. Руденская

16572. Вторая Международная конференция по обогащению каменных углей.—(Deuxième Conférence internationale sur la préparation des charbons. Essen, 20—25 septembre 1954.—), Ann. mines Belgique, 1955, № 1, 49—67 (франц.)

16573. Вопросы замены коксующихся углей полукоксом. Вайсберг О. П., Уголь, 1956, № 4, 30—33

Рассматривается вопрос о введении в угольную шихту для коксования полукокса как отощающей присадки взамен дефицитных малосернистых углей марки ПС. В качестве сырья для получения полукокса указываются длиннопламенные угли (марка Д), напр. новых месторождений Западного Донбасса, кизеловские угли. Приводятся экономич. соображения, показывающие, что затраты на строительство полукоксовых установок будут компенсироваться экономией на строительстве угольных шахт, а эксплуатационные затраты при полукоксовании — выработкой полукокса как компонента коксовой шихты и дополнительного кол-ва газа и хим. продуктов. Дан краткий обзор опытных работ по применению полукокса в шихте для получения металлургич. кокса. Библ. 18 назв. В. Кельцев

16574. Установка для непрерывной разгонки смолы.—(Continuous tar distillation plant.—) Engineer, 1956, **201**, № 5220, 190—191 (англ.)

Описана непрерывно действующая установка для разгонки каменноугольной смолы при помощи циркулирующего горячего пека, разработанная фирмой Chemical Engineering Wiltons, Ltd в Англии. Сырая смола нагнетается насосами, проходит через 3 теплообменника, где подогревается до 120°, и вводится в дистилляционную колонну (ДК), где смешивается с 4—5-кратным объемом пека, нагретого до 350°; пары смолы из ДК проходят затем в фракционирующую колонну для получения отдельных фракций смолы. Пек, выходящий из нижней части ДК с т-рой 280—290°, забирается циркуляционными насосами, прокачивается через трубчатую печь, где нагревается, и снова поступает в ДК. При такой системе разгонки сырая смола нагревается до т-ры дистилляции прямым контактом с циркулирующим в системе горячим пеком, что значительно снижает коррозию аппаратуры и не требует предварительного обезвоживания смолы. Приводятся эскизы трубчатой печи для нагрева пека, имеющей конвекционную и радиантные секции. В. Кельцев

16575. Получение металлургического топлива из газовых и слабо спекающихся углей. Сапожников Л. М., Тр. Лабор. геол. угля АН СССР, 1956, вып. 6, 137—138

Краткое изложение оптимальных условий получения металлургич. кокса из газовых и слабо спекающихся углей, разработанных ин-том горючих ископаемых АН СССР совместно с Украинским и Восточным углехим. ин-тами. Б. Энглин

16576. Бензольное отделение с трубчатой печью. Гвоздев В. Д., Кокс и химия, 1956, № 2, 56—60

Описан зарубежный опыт применения в бензольных цехах коксохимич. з-дов трубчатых печей для нагрева насыщ. поглотительного масла перед отгонкой C_6H_6. Указываются преимущества применения трубчатой печи вместо нагрева глухим паром: расход пара сокращается в 2,7 раза, потери поглотительного масла уменьщаются в 3 раза. В. Кельцев

16577. Непрерывное выделение бензола и его гомологов из побочных продуктов коксования. Сакамото (ベンゾール連續蒸溜の自動制御. 阪本親), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, № 6, 320—323 (япон.; рез. англ.)

16578. Денатурирование спиртового топлива фракциями каменноугольной смолы.—(Caol-tar oil as denaturant for power alcohol.—), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 12, **A**, 589 (англ.)

16579. Об экономии коксового газа. Тройб С. Г., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1955, сб. 53, 80—93

16580. Влияние скорости нагрева при полукоксовании углей на качество первичной смолы. Турский Ю. И., Химия и технол. топлива, 1956, № 3, 59—70

Проводилось полукоксование торфа, бурых, каменных углей и сапропелита в лабор. установке, позволяющей изменять скорость нагрева топлива и период начального его разложения (до начала выделения смолы). Качество смолы оценивалось расходом H_2 на ее гидрогенизацию (водородный показатель). Показано, что при периоде начального разложения, достаточном для полного завершения этого процесса, водородный показатель смолы уменьшается; при быстром нагреве топлива, когда процессы начального разложения и смоловыделения совмещаются, в смоле повышается содержание асфальтенов, смолистых в-в и O_2, уд. вес ее увеличивается. Изменения в составе смолы при увеличении периода начального разложения тем значительнее, чем меньше степень метаморфизма топлива. Рекомендуется при разработке технологии полукоксования для повышения качества смолы предусматривать достаточное время для периода начального разложения или производить двухступенчатое полукоксование. В. Кельцев

16581. Непрерывное полукоксование битуминозного угля в псевдоожиженном слое. Майнет (Continuous fluidized carbonization of bituminous coal. Minet Ronald G.), Coal Utiliz., 1956, **10**, № 2, 33—35 (англ.)

Описана технологич. схема и приведены результаты работы опытной установки в США для полукоксования в псевдоожиженном слое измельченного битуминозного угля; производительность установки 2 *т* угля в сутки. Переработка угля производится в две ступени: в 1-й—нагрев, сушка и начальное окисление угля при т-ре 370—430°, во 2-й—полукоксование при 430—650°; в обеих зонах измельченный уголь поддерживается в псевдоожиженном состоянии потоком нагретых воздуха и пара. Тепло для нагрева угля получается также от частичного окисления угля, а т-ра в зонах регулируется вводом пара. Установка имеет систему конденсации продуктов полукоксования, выделяющую последовательно пек, среднее и легкое масло. Приведены экономич. соображения о себестоимости продуктов при осуществлении процесса в промышленном масштабе. В. Кельцев

16582. Каталитический крекинг масел из буроугольной смолы полукоксования. Кучинский,

Гилевич (Krakowanie katalityczne olejów z wytlewania węgla brunatnego. Kuczyński W., Gilewicz J.,) Przem. chem., 1956, 12, № 7, 400—404 (польск., рез. русс., англ.)

Проведены лабор. опыты каталитич. крекинга масел, полученных при разгонке смолы полукоксования на опытно-заводской установке буроугольных брикетов; для этого были взяты фракции смолы 180—280° и >280°, после отделения последней от пека. Опыты велись на алюмосиликатном катализаторе при 430°. Найдены зависимости выходов жидких и газообразных продуктов крекинга от объемных скоростей, а также характеристики полученных фракций, в частности, бензиновой. К. Зарембо

16583. **Состав дегтя ум-барекского сланца. Шабтай, Гил-Ав, Штеккель** (Composition of the Um-Barek shale oil. Shabtai J., Gil-Av E., Steckel F.), Bull. Res. Council Israel, 1955, A5, № 1, 61—64 (англ.)

При сухой перегонке из реторты Фишера при 500° в течение ≥20 мин. сланца месторождения Ум-Барек получен с выходом 7,5—9% (в зависимости от глубины залегания) деготь, для которого характерно высокое содержание S (6—8%) и N (1,6—3,6%). И. Богданов

16584. **Газификация подмосковного угля парокислородным дутьем под давлением. Палта Р. С.,** Газовая пром-сть, 1956, № 5, 10—13

Описаны схема и процесс произ-ва городского газа на Щекинском з-де из бурого угля газификацией его парокислородным дутьем под давл. 20—25 *ати*. На газификацию поступает фракция угля 5—20 *мм*, с влажностью 25% и зольностью 35%; расход перегретого (450—500°) пара составляет 8,5—9 *кг* на 1 $м^3$ O_2; напряжение шахты газогенератора 1400 *кг*/$м^2$ в 1 час; состав получаемого газа после отмывки CO_2 (в об. %): CO_2 2,4; CO 21,1; H_2 58,8; CH_4 9,8; C_2H_6 3,8; C_nH_m 1,3; N_2 2,7; низшая теплотворность газа 3800 *ккал*/$м^3$. Конденсация смолы 2-ступенчатая при т-рах 150—130° и 130—25°, что дает возможность раздельно получать тяжелую и легкую смолы и облегчить отделение воды от смолы. Очистка газа от H_2S и CO_2 совместная путем абсорбции моноэтаноламинаном во второй ступени. В. Кельцев.

16585. **Газификация с применением дымовых газов в газогенераторах с вращающейся колосниковой решеткой. Шварцкопф** (Zplynováni spalinami v generátorech s otocným rostem. Schwarzkopf B), Paliva, 1956, 36, № 1, 2—7 (чеш.; рез. русс., нем.)

Приведены расчеты и материалы 10 заводских опытов газификации местных углей в газогенераторе с вращающейся колосниковой решеткой с рециркуляцией дымовых газов, получаемых при сжигании генераторного газа с сочлененной с газогенератором печи. Для выяснения технологии и экономики процесса газификации при добавке к дутью дымовых газов, опыты проводились с различными кол-вами дымовых газов, водяного пара и разной степенью подогрева дутья; для сравнения поставлены опыты с нормальным дутьем (воздух+водяной пар). Приведены аналитич. и балансовые данные по этим опытам, а также расчетные к. п. д. процесса. Сделаны практич. выводы о применимости процесса и условиях, при которых введение продуктов горения в дутьевой поток может оправдать себя на практике. К. Зарембо

16586. **Реакции углерода с двуокисью углерода и паром. Фредерсдорф** (Reactions of carbon with carbon dioxide and with steam. Fredersdorff C. G. von.), Gas. Times, 1956, 86, № 866, 68—70 (англ.)

Описаны метод и лабор. аппаратура по газификации топлив при атмосферном и повышенном давлениях; приведены результаты исследования р-ций углерода (смоляного кокса) с CO_2 и водяным паром при т-рах 930—1120° и давл. до 3,5 *ата*. Найдены зависимости степени разложения пара и CO_2 от объемной скорости газового потока, а также составов газа от степени разложения пара. Н. Кельцев

16587. **Исследование газообразования при турбулентном течении газа в угольном канале. Сыромятников Н. И.,** Докл. АН СССР, 1954, 97, № 2, 281—284

16588. **Подземная газификация углей в Советском Союзе. Желтиков Г.,** Мастер угля, 1955, № 1, 20—24

16589. **Химические продукты из угля. Андо** (コールケミカルズに就て. 安東新午), コールタール, Кору тару, J. Japan Tar. Ind. Assoc., 1953, 5, № 9, 9—13 (япон.)

16590. **Термический крекинг углей. Оранский Н. И.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1086—1093

Установление оптимальных условий крекинга рабдописсита и рядового липовецкого угля в исходном р-рителе, полученном при полукоксовании, проводилось в автоклавах. Показано, что глубина крекинга органич. массы рабдописсита при т-ре 400—410° достигает 63%, рядового липовецкого угля—45% и гумусового угля 31%, причем повышение т-ры до 420—425° не увеличивает выхода жидких продуктов. Выход дистиллата до 200° составляет от рабдописсита 40%, от рядового угля — 30% при 410—425°, длительности нагревания 20—30 мин., давл. 80—100 *ат* и отношении угля к р-рителю 1 : 3. Из р-рителей эффективными являются масляная и крезольная фракции смолы, обогащенные фенолами. Е. Мильвицкая

16591. **Очистка газов окисью железа в Мидленде. Грокотт** (Oxide purification in the Midlands. Grocott F.), Gas. J., 1955, 283, № 4810, 385—388 (англ.)

16592. **Влияние физических факторов на зажигание пылевидного угля. Гхош, Орнинг** (Igniting pulverized coal. Ghosh Bimalendu, Orning A. A.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 1, 117—121 (англ.)

16593. **Выгорание полидисперсной коксовой пыли. Баскаков А. П.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1955, № 5, 139—153

16594. **Хроматографический анализ сланцевых масел. Томсон Н. М.** (Eesti Nsv Teaduste Akad. Toimetised), Изв. АН ЭстССР, 1954, 3, № 1, 112—116

Проводилась хроматография на бумаге сланцевого масла в различных р-рителях с последующим наблюдением флуоресценции при фильтрованном УФ-свете. Испытанные органич. р-рители (14 образцов) по отношению к флуоресцирующим и другим составным частям сланцевого масла разделяются на 5 групп. Из р-рителей спирт и скипидар дали наиболее яркую флуоресценцию. Испытания различных масел в спирте показали сходную картину в отношении тяжелых и легких фракций из одного и того же источника. При сравнении различных смол метод дает возможность получить представление об их составе на основании картины распределения цветных пятен; он рекомендуется также для экспресс-анализа смолообразных в-в на присутствие бензпирена. Б. Энглин

16595 К. **Новая техника коксования и обогащения углей. Сапожников Л. М., Юровский А. З.** М., АН СССР, 1956, 30 стр., 45 коп.

16596 Д. **Реологические исследования торфа пониженной влажности. Малинин Н. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. торф. ин-т, М., 1956

16597 Д. **Химико-технологическая характеристика антрацита Листвянского месторождения Горловского**

бассейна и использование его для производства электродов. Осташевская Н. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Томский политехн. ин-т, Новосибирск, 1956

16598 Д. **Фенолы подсмольной воды в процессе полукоксования бурого угля. Диссель** (Die Phenole des Braunkohlenschwelwassers. Dieẞel Karl-Heinz. Diss., Techn. H. Braunschweig, 1953, 76 Bl., Abb), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 19, 1583 (нем.)

16599 Д. **О динамике выделения продуктов термического разложения эстонских горючих сланцев. Липпмаа Э. Т.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Таллинск. политехн. ин-т, Таллин, 1956

16600 П. **Экстракция фенолов из фракций каменноугольной смолы** (Extraction of phenols from coal-tar hydrocarbons) [Midland Tar Distillers, Ltd]. Англ. пат. 730473, 25.05.55

Предложен способ выделения фенолов (Ф) или их гомологов, имеющих присоединенные к ароматич. ядру алкильные группы, из смесей с ароматич. парафиновыми или нафтеновыми углеводородами с помощью селективных р-рителей, таких как глицерин, моно-, ди- или триэтиленгликоль. Способ может быть применен к смесям Ф и углеводородов, свободных от оснований, или к нейтр. маслам каменноугольной смолы, содержащим Ф и основания. Смеси, содержащие значительное кол-во Ф (напр., 70% углеводородов и 30% Ф, в которых Ф 45%, *о*-крезола 15%, *м*-крезола 21%, *п*-крезола 14%), экстрагируются глицерином; смеси, содержащие много крезолов, экстрагируются, напр., 63%-ным водн. р-ром триэтиленгликоля. Процесс состоит из противоточной экстракции смеси р-рителем, отгонки последнего под вакуумом и перегонки экстракта с водяным паром. Последняя операция дает Ф и воду, которая может быть отогнана с паром, либо смесь Ф и воды разделяется на водн. фракцию Ф и фенольную фракцию, которая может содержать >20% углеводородных масел; водн. фракция затем может быть экстрагирована углеводородным маслом для выделения Ф, а остаточная смесь Ф и углеводородов, как и фенольная фракция, возвращаются в начальную стадию селективной экстракции. Процесс может быть непрерывным. В. Кельцев

16601 П. **Очистка сырого антрацена** (Purification of crude anthracene) [General Aniline & Film Corp.]. Англ. пат. 734395, 27.07.55

Предложен способ выделения антрацена (А) из фракции каменноугольной смолы, содержащей 24—45% А, экстракцией при 20—35°, примесей такими р-рителями как спирты, кетоны и гликоли, имеющие соответственно 1—4, 3—7 и 2—6 атомов С в молекуле; фильтрацией, сушкой при 55—295° и перегонкой полученного А при давл. 100—600 *мм* рт. ст. и т-ре 250—330°. Для получения 98%-ного А при перегонке необходимо применять колонны с числом теоретич. тарелок 10—50 и рефлюксное число ⩾2—3. Даны примеры применения в качестве р-рителей ацетона, метил-этил кетона, содержащего 10% воды, и ацетона с 4—5% воды. В. Кельцев

16602 П. **Способ выделения технически чистых антрацена и карбазола из сырого антрацена** (Process for separating technically pure anthracene and carbozole from crude anthracene) [Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 726860, 23.03.55

Предложен способ выделения технически чистых антрацена и карбазола последовательной экстракцией толуолом (Т) и ацетоном сырого антрацена, полученного кристаллизацией, и выделением из фракций антраценового масла каменноугольной смолы. Для этого применяют следующие операции: а) обработка сырого продукта Т для извлечения всего фенантрена; б) обработка остатка от (а) ацетоном для извлечения всего карбазола; в) отгонка ацетона из экстракта, полученного в (б); г) обработка Т остатка, полученного в (в); д) частичная отгонка Т из экстракта, полученного в (г) и возвращение остаточной жидкости в операцию (а); е) выделение технически чистого карбазола из остатка, полученного в операции (г). Экстракции могут проводиться при комнатной или повышенной т-рах; фенантрен, полученный при операции (а), может быть очищен от примесей перегонкой. В. Кельцев

16603 П. **Перегонка битуминозных минералов. Хеммингер, Николсон, Ворхис** (Distillation of oil bearing minerals. Hemminger Charles E., Nicholson Edward W. S, Voorhies Alexis) [Standard Oil Development Co]. Канд. пат. 511893, 12.04.55

Патентуется метод перегонки битуминозных минералов типа битуминозного сланца, в котором измельченный сланец, под действием подаваемого снизу газа, поддерживается в зоне перегонки (ЗП) в псевдоожиженном состоянии, а тепло, необходимое для перегонки, получается за счет сжигания сланцевого полукокса в виде турбулентной суспензии твердых частиц в газе в отдельной зоне горения. Псевдоожиженные частицы сланца, в отсутствие твердого остатка сжигания, двигаются вниз по ряду вертикальных удлиненных ЗП с соотношением длины и диаметра от 30 : 1 до 100 : 1. Остаток сланца, разогретый сжиганием до высокой т-ры, поступает вверх по ряду вертикальных зон обогрева, в каждой из которых он поддерживается в псевдоожиженном состоянии, причем участки плотного взвешенного слоя чередуются с участками слоя взвешенных частиц меньшей плотности. ЗП окружены зонами обогрева и получают от них необходимое тепло путем непрямого противоточного теплообмена. Твердые частицы обогревающей зоны имеют сравнительно низкую т-ру на уровне входа свежего сырья в ЗП и сравнительно высокую т-ру внизу ЗП, где выводится остаток. Жидкий конденсат, получаемый при перегонке сланца, может отводиться из средней части ЗП через жидкостный затвор, необходимый для предотвращения потерь неконденсирующихся паров. Е. Соколова

16604 П. **Метод практически безостаточной газификации твердых топлив** (Verfahren zur praktisch restlosen Vergasung fester Brennstoffe) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 886363, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6430 (нем.)]

Газификация твердых топлив производится в газогенераторе с жидким шлакоудалением. В верхней части шахты при холодном и горячем дутье получается горючий газ, напр. водяной газ; в нижнюю часть шахты в период холодного дутья подается O_2 вместе с другими газифицирующими агентами. Г. Стельмах

16605 П. **Газификация пылевидного угля в псевдоожиженном состоянии** (Werkwijze voor de bereiding van een sterk gas door ontgassing van een op hoge temperatuur genouden en in gefluidiseerde toestand gebracht fijnkool) [De Directie van de Staatemijnen in Limburg, gevesting te Heerlen, handelend voor en namens de Staat der Nederlanden]. Голл. пат. 76228, 15.10. 54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6580 (англ.)]

Предложен способ газификации пылевидного угля в псевдоожиженном состоянии при т-ре ⩾700° с получением высококалорийного газа и кокса, заключающийся во вдувании угля в нижнюю часть реактора вместе с O_2-содержащим газом; последний поддерживает уголь или кокс в реакторе в псевдоожиженном состоянии, при этом часть угля сгорает для получения тепла, необходимого для газификации. Подаваемый в реактор газ может содержать O_2 и пар, O_2 и воздух или O_2 и CO_2. В. Кельцев

16606 П. **Способ производства водородсодержащего синтез-газа.** (Procédé pour l'obtention de gax de synthése contenant de l'hydrogène) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.- G. «In Auflösung»)]. Франц. пат. 1046538, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6432 (нем.)]

Получение H_2-содержащего газа для синтеза под высоким давлением осуществляется путем р-ции CO с водяным паром, с получением CO_2 и H_2. Образующаяся CO_2 удаляется в большей своей части при глубоком охлаждении газа, после чего оставшееся кол-во CO_2, а также другие примеси, удаляются с помощью жидкого N_2.
Г. Стельмах

16607 П. **Производство синтез-газа, содержащего водород и окись углерода. Пирс, Молри, Кларк** (Production of synthesis gases containing hydrogen and carbon monoxide. Pearce R. J. P., Morley R. J., Clark Frederick L.)[Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 719788, 8.12.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, i 717 (англ.)]

Способ получения синтез-газа из углеродистого материала (УМ), напр., угля, лучше в смеси с коксом, позволяющий в стадии дутья применять генераторы меньшего размера и более полно использовать УМ для получения тепла. Водяной пар пропускают через псевдоожиженный слой измельченного УМ при высокой т-ре, напр., при 650°, и не выше точки спекания (850—1050°), причем получаемый синтез-газ и оставшийся УМ выводятся раздельно; последний сжигается в потоке подогретого (450°) O_2-содержащего газа (стадия дутья) для получения тепла. Отделяемый на этой стадии при 20—50° от газового потока увлеченный им УМ вновь возвращают в псевдоожиженный слой в точке, удаленной от места введения исходного сырья.
М. Щекина

16608 П. **Способ обезвреживания CO-содержащих газов. Гросс, Трамм, Релен** (Verfahren zur Entgiftung CO-haltiger Gas. Gross Hans-Werner, Tramm Heinrich, Roelen Otto) [Metall. Ges. A.-G.]. Пат. ФРГ 918161, 20.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4974 (нем.)]

При обезвреживании CO-содержащих газов (городской газ, коксовый газ и др.) методами гидрирования CO на катализаторах—элементах VIII группы периодич. системы, и конверсии CO водяным паром, предложено оба эти метода проводить параллельно: одну часть обезвреживаемого газа подвергать гидрированию, а другую —конверсии.
В. Кельцев

16609 П. **Очистка газов, содержащих окись углерода и водород.** (Verfahren zur Entgiftung von kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen) [Ruhrchemie A.-G. Lurgi Ges. für Wärmetechnik m. b. H]. Швейц. пат. 294994, 16. 02. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7354 (нем.)]

Очистка коксового, водяного, городского и других газов, содержащих CO и H_2 производится на Co-катализаторе, содержащем окисленные щел. соединения в кол-ве 2—12% (из расчета щел. окисла на Co), с небольшим кол-вом носителя.
Г. Стельмах

См также: Св-ва углей 14985, 15173. Содержание урана в угольной золе 15099. Анализ углей 15776, 15880, 15905, 15971, 15972

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

16610. **Перспективы производства жидкого топлива в Корее. Хон Сон Дюн** (조선의 액체연료공업의 전망. 홍성준) Квахак-ка кисуль, 1955, № 2, 1—8 (кор.)

16611. **Нефтехимия — новая важная отрасль химической промышленности. Домбский** (Petrochemia nowy, wielki dział przemysłu chemicznego. Dąmbski Bronisław), Chemik, 1956, 9, № 7—8, 203—207 (польск.)

Обзор развития хим. переработки нефти, природного газа и газов каталитич. переработки. У. Андрес

16612. **Нефтеперерабатывающий завод в Эскомбрерас (Испания). Эйсагирре-и-Мачимбаррена** (Presente y futuro próximo de la refinería de petróleos de Escombreras, S. A. Eizaguirre y Machimbarrena C. de), Combustibles, 1955, **15**, № 78—79, 161—165 (исп.)

16613. **Техас —нефтехимический центр США. Рисен** (Petrochemical center, U. S. A. That's Texas. Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1955, 54, № 6, 186—189 (англ.)

Нефтехимическая пром-сть Техаса сосредоточена в двух центрах: в «Золотом треугольнике» (район Бомонт—Оранж — Порт Артур) и в районе Хустон — Техас Сити. В статье перечислены з-ды штата, их производительность, а также выпускаемые ими хим. продукты.
А. Равикович

16614. **Англо-американская нефть.—** (British american oil.—), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 13, 53—54, 56 (англ.)

Описан з-д каталитич. крекинга модели «В» Ортофлоу в Онтарио (Канада), начавший работать в июне 1954 г.
М. Энглин

16615. **Нефтеперерабатывающий завод в Канаде. Ольвиль** (Canadian Petrofina. Haulleville P. de), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 13, 37—40 (англ.)

16616. **Новый нефтеперерабатывающий завод в Канаде.** (Latest facilities featured at new Petrofina refinery.—), Oil in Canada, 1956, **8**, № 27, 100, 102, 103 (англ.)

В сентябре 1955 г. начал работать з-д в Пуэнт-о-Трамбл, перерабатывающий 3200 $м^3$ нефти в сутки и оборудованный новейшей аппаратурой.
См. пред. реф. А. Равикович

16617. **Пуск нефтеперерабатывающего завода в Квинане (Юго-Западная Австралия). Ломакс** (Kwinana refinery on stream in southwest Australia. Lomax E. Lawson), World Petrol., 1955, **26**, № 2, 36—41 (англ.)

16618. **Нефтеперерабатывающий завод в новом районе (Мэнден, Сев. Дакота).—** (Mandan a new refinery in a burgeoning new refining area.—), Petrol. Process. 1954, **9**, № 12, 1873—1880 (англ.)

16619. **Завод каталитического крекинга в Норко (США).—**(Norco refinery.—), Heat Engng, 1954, **20**, № 5, 77—81 (англ.)

16620. **Современный бензиновый завод. Кёль, Тейлор** (Modern design-five basic improvements. Koehl E. J., Taylor J. B.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 17, 100, 102, 104 (англ.)

Описан бензиновый з-д в Фоксе (Оклахома, США), перерабатывающий в сутки 1 млн. $м^3$ природного газа
П. Богаевский

16621. **Работа химика и технолога на нефтяной опытной станции. Смит** (What chemists and chemical engineers are doing at the petroleum experiment station. Smith Harold M.), Chemist, 1955, **32**, № 10, 369—373 (англ.)

Описана нефтяная опытная станция в Бартлесвилле (Оклахома, США) и направления проводимых ею работ.
У. Андрес

16622. **Исследование движения горячих вязких нефтей по трубопроводам. Черникин В. И.,** Тр. Моск. нефт. ин-та, 1956, № 17, 53—70

Изложены результаты теоретич. исследования тепло-

вого и гидравлич. расчета нефтепроводов, работающих с нагревом, по которым перекачиваются горячие вязкие нефтепродукты. Приведен пример определения потери напора на трение в таком нефтепроводе. Б. Энглин

16623. **Оптимальные режимы перекачки и температура подогрева нефтей перед перекачкой. Черникин В. И.,** Тр. Моск. нефт. ин та, 1956, № 17, 71—81

Приведены иллюстрированные примерами теоретич. исследования по определению оптимальных режимов перекачки и т-ры подогрева нефтей, исходя из условий наименьшего расхода энергии на перекачку (наименьшего давления на станциях нефтепровода) и наименьшего расхода энергии на подогрев и перекачку. Б. Энглин

16624. **Еще об оптимальных условиях перекачки нефти по трубопроводам. Яблонский В. С.,** Нефт. х-во, 1956, № 5, 53—59

Приведен графоаналитич. способ решения задачи о наивыгоднейшей т-ре подогрева нефтепродукта перед перекачкой, а также примерный расчет оптимальных условий перекачки автола 10. Б. Энглин

16625. **Совместная перекачка нефтей и воды по трубопроводам. Черникин В. И.,** Тр. Моск. нефт. ин-та, 1956, № 17, 101—111

Проведено теоретич. исследование (иллюстрированное примером) совместной перекачки нефтей и воды по «спиральным» нефтепроводам при наличии двух режимов движения: поток нефти при ламинарном режиме, поток воды — при турбулентном. Сделан вывод о том, что по «спиральным» нефтепроводам можно перекачивать нефти различных вязкостей без изменения высоты нарезок, а также при практически постоянном или незначительно изменяющемся давлении насосов; чем выше вязкость нефтей, тем более эффективны «спиральные» нефтепроводы. Б. Энглин

16626. **Замещение нефтей в нефтепроводах. Черникин В. И.,** Тр. Моск. нефт ин-та, 1956, № 17, 93—100

Приведен расчет времени замещения тяжелых нефтей маловязкими нефтепродуктами или водой в горизонтальных нефтепроводах. Выведенные автором ф-лы проверены экспериментально в лабор. условиях. Б. Энглин

16627. **Экспериментальное определение коэффициентов гидравлических сопротивлений в прямых нефтепроводных трубах и в фитингах. Исаев И. А.,** Тр. Моск. нефт. ин-та, 1956, № 17, 112—168

Приведены результаты опытов по определению коэфф. гидравлич. сопротивлений в прямых стальных нефтепроводах и в некоторых фитингах. Дано описание опытной установки и результаты опытов по перекачке воды и нефтепродуктов в трубах промышленных диаметров. О. Кальницкий.

16628. **Потери от испарения — дополнительная характеристика нефтепродуктов для топок при их промышленном использовании. Ханель** (Der Verdampfungsverlust, eine weitere Charakteristik bei der industriellen Verwendung von schwerem Heizöl. Hahnel Karl O), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 8, 312 (нем.)

16629. **К вопросу о внутреннем строении парафинистых нефтей. Андреев П. Ф., Андреева И. В.,** Тр. Всес. нефт. н-и. геологоразвед. ин-та, 1956, № 95, 355—383

Изучено влияние умеренного нагревания (до 40—80°) на упругость паров, плотность, вязкость и коэфф. теплового расширения нефти. Показано, что по характеру зависимости этих величин от т-ры можно определять, не прибегая к анализу, соотношение смолистых в-в и твердых углеводородов в нефти и изменение ее при хранении. Свеже добытая нефть представляет неравновесную систему из пересыщ. р-ра твердых углеводородов, переходящую путем кристаллизации в равновесную. Преобладание смолистых в-в тормозит или приостанавливает кристаллизацию. Введение в нефть силикагелевых смол может служить средством борьбы с отложениями парафина в трубопроводах при добыче и транспортировании парафинистых нефтей. И. Богданов

16630. **Состав и свойства березовской нефти Тюменской области. Богомолов А. И., Панина К. И., Андреева Л. Г.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1956, № 95, 400—404

Исследован образец нефти, полученной при выбросе газа из разведочной скважины. Свойства полученной нефти, представляющей собой коричневую подвижную жидкость: уд. в. 0,840; вязкость 3 *ccm* при 20°; начало кипения 203°; перегоняется (в %) до 250°—71,3, до 300°—97,7 и до 350°—98,9, содержание S 0,04%; в дистиллате содержание нафтеновых углеводородов 92,4, ароматич. 3,3 и метановых 4,3%. Выброшенный газ состоял практич. из CH_4 с примесью 1,1% тяжелых углеводородов. Высказан ряд соображений о генезисе исследованной нефти. И. Богданов

16631. **Состав и свойства осинской нефти Иркутской области. Богомолов А. И., Васильева Г. М.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1956, вып. 95, 405—410

Осинская нефть представляет собой легкую прозрачную жидкость с уд. в. 0,754; т-рой начала кип. 34°; выходом фракций (в %): до 200° — 58,4, до 250° — 75,4, до 300° — 89,7 и до 350° — 92,3; содержанием S 0,33%. Групповой состав дистиллата (в %): ароматич. углеводородов 2,8; нафтеновых 16,2; метановых 81,0. Нафтены, в основном, представлены моно- и отчасти бициклич. соединениями. Высказано предположение, что исследованный образец осинской нефти является продуктом природной фильтрации. И. Богданов

16632. **Нефти кембрийских отложений Якутии. Богомолов А. И., Панина К. И.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1956, вып. 95, 411—421.

Образцы трех исследованных нефтей Якутии по анализу относятся к категории смолистых, сернистых и беспарафиновых. Уд. в. 0,872—0,894; вязкость при 50° от 18,9 до 43,3 *ccm*; содержание смолистых в-в до 21%, серы 1,0—1,5%. При перегонке остаток выше 550° составляет 34,3—38,6%, выход фракции 200—350° в пределах 24,0—25,3% от всей нефти или 36—41% от дистиллата; групповой состав дистиллата (в %): ароматич. углеводородов 14,1—17,3, нафтеновых 23,6—29,5, метановых 50,0—51,5, S-соединений 6,4—7,6. И. Богданов

16633. **Исследование керосино-газойлевой фракции 200—350° ромашкинской девонской нефти. Николаева В. Г., Попова Э. М.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 8, 12—18

Исследованная фракция характеризуется следующими свойствами: d_4^{20} 0,8417, вязкость 5,43 *ccm* при 20°, т. заст. —10°, анилиновая точка 65,1°, цетановое число 56,5, сульфирующихся 32,0 об. %, содержание S 1,15%; групповой состав: ароматич. углеводородов 36,2, нафтеновых 15,9, *н*-парафиновых 20,2, изопарафиновых, 27,7%. Фракция разогнана на колонне (100 теоретич. тарелок) при 30 *мм* рт. ст. на 5° фракции. Для каждой узкой фракции определены до и после депарафинизации и деароматизации перечисленные выше показатели, а также цетановые числа и даны графики их изменения. И. Богданов

16634. **Индивидуальные парафиновые и пентаметиленовые углеводороды бензиновой фракции ромашкинской (миннибаевской) нефти. Топчиев А. В., Мусаев И. А., Кислинский А. Н., Галь-**

перн Г. Д., Химия и технол. топлива, 1956, № 3, 8—10

Исследовано по визуально фотометрированным спектрам комбинационного рассеяния 33 фракции (до 150°) деароматизированого катализата из ромашкинской (миннибаевской) нефти, содержащего парафиновые (I), пентаметиленовые (II) и гем-замещ. гексаметиленовые (III) углеводороды. Найдено: I 72,8% ($C_1 - C_{10}$) из них *н*-пентана 10,7%, *н*-гексана 7,0%, *н*-гептана 6,8%, 2-метилгексана 6,6% и 2-метилпентана 4,7%, всего 58 углеводородов (вероятно присутствие в виде следов еще 6 углеводородов); II 17,0% ($C_5 - C_9$), из них: метилциклопентана 1,8%, *транс*-1,3-диметилциклопентана 1,5%, *цис*-1,2-диметилциклопентана 11,0%, *транс*-1,2-диметилциклопентана 1,0%, *цис-транс-цис*-1,2,2,4-триметилциклопентана 0,8%, всего 20 углеводородов (вероятны следы еще 4 углеводородов); III 4,4% ($C_8 - C_9$), из них: 1,1-диметилциклогексана 1,8% и 1,1,3-триметилциклогексана 2,6%. См. РЖХим, 1956, 62606. Л. Андреев

16635. **Методика выделения и характеристика твердых ароматических углеводородов масляных фракций нефти. Сообщение 2. Черножуков Н. И., Казакова Л. П.**, Химия и технология топлива, 1956, № 1, 57—61

Раствор деасфальтированного концентрата татарской нефти в изооктане разделяли на силикагеле на нафтено-парафиновую фракцию и фракцию ароматич. углеводородов, десорбированную сначала изооктаном (I), а затем бензолом (II). Эти фракции ароматич. углеводородов растворяли в 4 ч. смеси ацетона (40%) и толуола (60%) и охлаждали до—40°. Выделившиеся твердые ароматич. углеводороды (ТУ) после промывки и отгонки р-рителя растворяли в 3 ч. метилэтилкетона и обрабатывали сухим карбамидом при 70°; комплекс разлагали, выделившиеся углеводороды очищали перекристаллизацией из серного эфира. ТУ, выделенные из фракции десорбированной I, являются гомологами бензола с небольшой примесью бициклич. ароматич. углеводородов; ТУ из фракции, десорбированной II, состоят из бициклич. ароматич. углеводородов, содержащих одно нафтеновое кольцо и длинные боковые цепи. Повторным разделением на силикагеле ароматич. углеводородов, десорбированных I, не образующих комплекса с карбамидом, получено 19,4% фракции, не дающей формалитовой р-ции и состоящей из гомологов бензола с большим числом атомов С в боковых цепях, и 80,2% фракции с резкой формалитовой р-цией, представляющей собой смесь ди- и трициклич. ароматич. углеводородов также с большим числом атомов С в боковых цепях. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 26610. В. Щекин

16636. **Минеральные компоненты нефтей и их обнаружение в зольных остатках польских нефтей. Киселов, Грегорович** (Mineralne składniki rop naftowych i ich występowanie w popiołach rop krajowych. Kisielow W., Gregorowicz Z.), Nafta (Kraków), 1955, 11, № 11, 258—259 (польск.)

Исследованы минер. компоненты зольных остатков (30) 14 типов польской нефти. 30 получены согласно польским нормам 1950 г. сжиганием в тиглях ~60 *г* нефти. Спектрографич. исследованием в 30 обнаружены следующие элементы: Fe, Ni, Ca, Mg, Al, Si, Mn, V, Cu, Na, Zn, Ti, Pb, Ba, Co, Sr, Ag, Cr, Mo, Au, Sn и Cd. Присуствие Fe, V, Ni, Mg, Ca, Si, Al, Mn обнаружено во всех 14 типах нефти, следы Ag в 7, Mo—в 4, Au и Sn—в 2, а Cd — в 1 случае. Библ. 23 назв. У. Андрес

16637. **О некоторых термических свойствах парафиновых углеводородов. Абасзаде А. К.**, Мэрузэллэр АзэрбССР Элмлэр акад., Докл. АН АзербССР, 1956, 12, № 7, 449—452 (рез. азерб.)

По данным изменения физ.-хим. св-в норм. парафинов от пентана до эйкозана предложены эмпирич. ур-ния для колич. определений взаимозависимости между т-рой кипения, мол. весом, плотностью, критич. т-рой, теплотой испарения и критич. давлением указанных углеводородов. Приведены средние численные значения инвариантов предложенных ур-ний. И. Богданов

16638. **Механический способ учета расхода сырой нефти. Солсбери** (A machine method for calculating crude oil run tickets. Salisbury L. E.), Punched Card Annual, 1955—1956, 4, 20—23 (англ.)

Описан метод автоматич. учета кол-ва нефти, перекачиваемой по нефтепроводу, с поправками на примеси (осадок, воду) и т-ру. М. Энглин

16639. **Термический способ обезвоживания тяжелых нефтей со стойкой эмульсией при атмосферном давлении. Дмитриев П. П.**, ЎзССР Фанлар акад. ахбороти, Изв. АН УзССР, 1956, № 6, 75—79 (рез. узб.)

Способ обезвоживания отличается от других термич. способов тем, что нефти обрабатывают при т-ре интенсивного пенообразования (98—100° и выше) при атмосферном давлении. Применяется перемешивание воздухом или водяным паром для того, чтобы исключить перебросы. Выделяющаяся при распаде эмульсии вода поступает в ловушку. Время, затраченное на подогрев и полное обезвоживание джаркурганской (южно-узбекской) нефти при содержании воды в ней 6—10 %, составило 4—6 час. Одновременно практически полностью удаляются механич. примеси и отбирается бензино-лигроиновая фракция с концом кипения 230—240°. Способ целесообразно использовать для тяжелых смолистых нефтей с устойчивой эмульсией. И. Руденская

16640. **Успехи в переработке нефти. Шумейкер, Д'Увилль, Маршнер** (Recent advances in petroleum refining. Shoemaker B. H., d'Ouville E. L., Marschner Robert F.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 1, 30—36 (англ.)

Обзор процессов разделения и переработки нефтяных фракций — перегонка, экстрагирование, кристаллизация, каталитич. крекинг, коксование, полимеризация, алкилирование, каталитич. реформинг, гидрогенизация и изомеризация, очистка и стабилизация нефтепродуктов. Библ. 24 назв. М. Энглин

16641. **Основные операции в переработке нефти. Блом** (Die Grundoperationen der Erdölraffination. Blom A. V.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 10, 213—215 (нем.)

Описаны процессы прямой перегонки нефти, термич. и каталитич. крекинга продуктов перегонки и автоматизация этих процессов. Б. Энглин

16642. **Зависимость способов переработки и качества получаемых продуктов от химического состава нефтяного сырья. Эверц** (Die Abhängigkeit der Verarbeitungsverfahren und der Raffinerieprodukte von der Rohölzusammensetzung. Evertz Heinz-Jürgen), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 6, 409—411 (нем.)

Кратко рассматриваются качество и выходы нефтепродуктов при переработке нефтей различного происхождения и хим. состава; приводится потребность ФРГ, включая Зап. Берлин, в нефтепродуктах на 1956 г. Б. Энглин

16643. **Оборудование опытных установок для исследования процессов переработки нефти и нефтехимического синтеза. Хог, Лендертсе, Рейтсма** (Equipment for oil and petrochemical process development. Hoog H., Leendertse J. J., Reitsma H.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 6, 1104—1116 (англ.)

Приведены описания, схемы и фотографии опытных установок исследовательской лаборатории фирмы Royal Dutch-Shell в Амстердаме. Е. Покровская

16644. **Константы равновесия для процесса испарения бензола. Гофман, Уэбер** (Vapor constants for benzene equilibrium. Hoffman Dwight S., Weber James H.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 2, 137—139 (англ.)

16645. **Методы получения данных для расчетов равновесного испарения нефтяных фракций. Маретич** (Osvrt na dobivanje podataka za ravnotežnu destilaciju naftnih smjesa. Maretić Milivoj), Nafta (Jugosl.), 1956, **7**, № 1, 17—23 (сербохорв.; рез. англ.)

Рассмотрены методы получения данных для расчетов по кривым разгонки и по эксперим. результатам вакуумной дистилляции в лабор. установке, описываемой в статье. Приведены сопоставленные диаграммные материалы, полученные расчетным и эксперим. путем.
К. З.

16646. **Сверхчеткая ректификация легких нефтяных фракций обеспечивает эффективность работы. Бенз, Кандел** (Superfractionation provides flexibility and efficiency. Benz R. L., Kandel H. J.), Petrol. World and Oil, 1954, **51**, № 39, 23 (англ.)

16647. **Превращение углеводородов на окисно-металлических катализаторах при повышенных температурах и давлении водорода. Шуйкин Н. И.** (Trasformazioni degli idrocarburi su catalizzatori a base di ossidi metallici, ad alte temperature e pressioni di idrogeno. Shuikin N. I.), Riv. combust., 1956, **10**, № 4, 249—266 (итал.; рез. англ. нем., франц.)

Доклад на IV Международном конгрессе в Риме.
Е. Покровская

16648. **Влияние различных факторов на выход продуктов термического крекинга. Тиличеев М. Д., Зимина К. И.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 8, 23—31

На примере *н*-тетрадекана (I), *н*-гексадекана (II), *н*-эйкозана (III) статич. методом в автоклаве изучено влияние условий крекинга на выход бензина (Б) и газа (Г). При 400° константа скорости крекинга II (d_4^{20} 0,7741; $n^{20}D$ 1,4347) не зависит от глубины превращения (ГП) и остается постоянной по крайней мере до ГП 75%; отношения Г : Б и Б : ГП оставались постоянными до ГП 54% и имели значения соответственно 0,17 и 0,40. Повышение давления от 29 до 47,3 *ата* не оказывает влияния на выход Г, но снижает выход Б на 15%. Повышение т-ры крекинга I с 375 до 425° при ГП 51—53% увеличило выход Г с 3,7 до 4,1, а Б с 17,4 до 23%. Т-ра влияет на скорость и направление р-ций крекинга и на выходы Г и Б. Сравнительный крекинг при 400° и времени 1 час I (d_4^{20} 0,7649; $n^{20}D$ 1,4290), II и III показал, что выходы Г и Б и отношение Г : Б не зависят от мол. веса *н*-алкана. При выходе Б, равном 20%, отношение Г : Б составляет 0,19. Для определения глубины крекинга нефтяных продуктов при разных т-рах рекомендовано пользоваться отношением Г : Б.
И. Богданов

16649. **Адсорбционный метод определения прочности алюмосиликатного шарикового катализатора. Прошкин А. А.,** Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1956, № 5, 7—9

Приведена методика определения прочности катализатора (К) адсорбционным методом, заключающимся в обработке отобранной пробы К при 20° дистилл. водой или 20- или 40%-ным р-ром х. ч. H_2SO_4, а затем после просушивания, определении кол-ва распавшихся частиц. Алюмосиликатный К различных партий исследован на прочность по эрлифту и адсорбционным методом, при этом было установлено, что прочность, К, определенная по эрлифту, не может быть сопоставлена с прочностью, определенной адсорбционным методом. Данные по действию воды и 20%-ного р-ра H_2SO_4 сопоставимы и находятся в соотношении от 1 : 1,75 до 1 : 1,95 при расхождении параллельных определений на 0,5—1,8%. С увеличением конц-ии к-ты процент распавшихся шариков возрастает. Указанным методом проверена прочность К после продолжительного срока эксплуатации. Оказалось, что такой К распадается в значительно меньшей степени, чем свежий. При получении высокопрочного К целесообразно применять для оценки его прочности вместо воды р-ры H_2SO_4.
Б. Энглин

16650. **Испытание воспроизведенных гидрирующих катализаторов, работающих в паровой фазе. Пелипец, Франк, Гинсберг, Вульфсон, Кларк** (Testing of reproduced vapor-phase catalysts. Pelipetz M. G., Frank L. V., Ginsberg H. H., Wolfson M. L., Clark E. L.), Chem. Engng Progr, 1954, **50**, № 12, 626—628 (англ.)

16651. **Разделение и идентификация некоторых летучих парафиновых, нафтеновых, олефиновых и ароматических углеводородов. Джеймс, Мартин** (The separation and identification of some volatile paraffinic, naphthenic, olefinic and aromatic hydrocarbons. James A. T., Martin A. J. P.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 3, 105—115 (англ.)

Описано разделение некоторых летучих парафиновых, нафтеновых, олефиновых и ароматич. углеводородов с применением газово-жидкостной хроматографии. Для идентификации различных типов углеводородов была использована способность стационарных жидких фаз к специфич. задерживанию некоторых хим. структур. Обобщены факторы, влияющие на разделение углеводородов методом газово-жидкостной хроматографии.
З. Векслер

16652. **Получение ацетилена путем неполного сжигания углеводородов в смеси с кислородом. Закće** (Herstellung von Acetylen durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Sachsse Hans), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 5, 245—253 (нем.)

16653. **Образование углерода при каталитическом крекинге. Крофорд, Каннингем** (Carbon formation in cat cracking. Crawford P. B., Cunningham W. A), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 1, 169—173 (англ.)

Рассматриваются вопросы отложения С на катализаторе (К) в процессе каталитич. крекинга нефти для случаев стационарного, движущегося и псевдоожиженного слоев К. Выведены ур-ния для вычисления содержания С на К для указанных случаев в зависимости от времени пребывания К в реакторе и т-ры процесса.
В. Кельцев

16654. **Гидроочистка и гидроформинг. Пуск четырех новых установок.**—(Hydrofining and hydroforming. Four new catalytic units for Esso Baltimore.—), Heat Engng, 1955, **30**, № 4, 67—71 (англ.)

Описаны 3 установки гидроочистки и 1 установка гидроформинга, вступившие в эксплуатацию на з-де Мэриланд. в Балтиморе.
З. Векслер

16655. **Равновесные степени превращения бензола и его гомологов в реакции гидрирования. Кацобашвили Я. Р., Куркова Н. С., Сидорова Н. В.,** Тр. ин-та нефти АН СССР, 1956, **8**, 155—161

На основании литер. данных, по термодинамич. функциям органич. соединений рассчитаны значения констант равновесия для р-ции гидрирования бензола, толуола, *н*-пропил- и амилбензолов и *о*-ксилола и вычислены равновесные выходы гидрюров при различных т-рах в пределах 227—477° и давл. 1—300 *ата*. Показано, что оптимальное кол-во водорода составляет 20 молей на 1 моль гидрируемого продукта; при таком

соотношении и общем давлении в системе ~30 *ата* и т-ре 380—420° возможно достижение глубины гидрирования бензола 95—63% и толуола 92—54%; при общем давл. 50 *ата* соответственно 99—89% и 98—84%. Для снижения содержания ароматич. углеводородов в моторных топливах можно идти не по пути повышения общего давления, а путем подбора высокоактивных катализаторов. Б. Энглин

16656. **Исследование динамической адсорбционной способности искусственно приготовленного силикагеля марок С-2а, С-2и по отношению к ароматическим углеводородам. Гарибов И. М., Мамедов А.,** Уч. зап. Кировабадск. пед. ин-та, Элми гейдлэр. Кировабад. пед. ин-ту, 1955, № 3, 57—64 (рез. азерб.)

Исследование динамич. адсорбционной способности искусственно приготовленного силикагеля С-2а и С-2и при извлечении ароматич. углеводородов (АУ) из бензиновой фракции нефти адсорбционным методом проведено на бензине з-да им. Андреева со средним содержанием (в %): АУ 7,57; нафтенов 46,04, парафинов 46,39. Установлено, что обезвоживание силикагелевых адсорбентов в атмосфере анилина и изоамилового спирта повышает их адсорбционную способность. Оптимальными условиями адсорбции в динамич. процессе являются: весовое соотношение адсорбента к бензину 2 : 1; отношение высоты слоя адсорбента к его диаметру 20 : 1; диаметр частиц силикагеля 0,5—1,0 *мм*; скорость фильтрации 2 *мл* в 1 мин. В этих условиях бензин с 10—15% АУ полностью деароматизируется. При скорости фильтрации, превышающей 2—2,5 *мл/мин*, АУ адсорбируются лишь частично и значительный процент последних содержится в фильтрате. У. Андрес

16657. **Влияние термической обработки и условий генезиса окиси алюминия на каталитические свойства молибденового катализатора. Беленький М. С., Кузятина Н. С., Скорупко Я. П.,** Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1955, вып. 11, 50—63 (рез. азерб.)

Каталитич. активность MoO_3-катализатора изучена в стационарном слое при 530° на р-ции ароматизации бензина, выкипающего в пределах 95—122° и содержащего 77% нафтенов и 23% парафинов; до нанесения MoO_3, Al_2O_3 был прокален при различных т-рах, а продукты р-ции анализировались методами сульфирования 98% H_2SO_4 и йодных чисел. Показано, что прокаливание при 100—800° крупнопористых образцов Al_2O_3 не влияет на общую пористость, но влияет на активность и селективность MoO_3-катализатора. Прокаленный при низкой т-ре катализатор дегидрирует, в основном, нафтены, повышением т-ры прокаливания эффект дегидрирогенизации нафтенов снижается и усиливается дегидроциклизация парафинов, но выше определенной т-ры прокаливания опять интенсифицируется дегидрирование нафтенов, что доказывает участие Al_2O_3 в процессе катализа. Примеси к Al_2O_3 (Fe) сильно снижают активность катализатора, изменяют направление процесса в сторону усиления дегидрогенизации и в ≈10 раз уменьшают коксообразование. Al_2O_3, полученная из алюмината гидролизом или осаждением с HNO_3, практически одинаковы. Ю. Голынец

16658. **Подбор эффективных катализаторов для окисления петролатума. Калантарлы Х. Ш.,** Изв. АН АзССР, 1956, № 1, 103—121 (рез. азерб.)

Приведены результаты окисления петролатума при 130—140° и расходе воздуха 300 *л/час* в присутствии нафтенатов Mn, Pb, Fe, Na, Ca, Co, Cr, Ni, Al и Zn, а также смешанных нафтенатов Mn + Pb, Mn + Na, Pb + Na в соотношении 1 : 1, Mn + Ca в соотношении 1 : 1—1 : 3 и Mn + Pb + Ca в соотношении 1 : 1 : 1 при расходе 1—0,2%. Предварительными опытами установлено, что т-ра 130—140° является оптимальной при окислении петролатума в присутствии нафтенатов. В отсутствие катализатора (К) петролатум при 135—150° при пропускании воздуха в течение 24 час. со скоростью 300 *л/час* окислению не подвергается. В присутствии нафтенатов петролатум хорошо и легко окисляется без предварительной очистки, при этом активность К падает в приведенном выше порядке. Окисление происходит и в присутствии солей неорганич. к-т, только при условии применения их в мелкодисперсном виде. Смесь нескольких К дает больший эффект, чем каждый К в отдельности; при взаимном присутствии нафтенатов Mn и Pb настолько повышается активность, что даже 0,5% смешанного К при окислении 14 час. дает больший эффект, чем 1% каждого из них порознь, а при окислении 4 часа в присутствии 0,2% смеси нафтенатов Mn + Pb степень окисления такая же, как и с 1% каждого из них порознь. Для всех К характерно отравление продуктами окисления, по мере их накопления. Отравление наступает скорее у менее активных, чем у более активных, а также с уменьшением расхода К. При увеличении процента менее активного К в двойном К эффективность действия последнего понижается не пропорционально содержанию активного К в смеси, а более замедленно. Это позволяет резко повысить активность малоэффективного К небольшим добавлением высокоактивного. Добавление менее активного нафтената Ca к смеси нафтенатов Mn + Pb позволяет повысить активность К и уменьшить отравляемость его. Анализ окисленного петролатума показал, что наибольший выход к-т получается в присутствии нафтенатов Mn + + Pb, однако при этом наблюдается наибольший выход и оксикислот. Добавление нафтената Ca к этому К несколько повысило общий выход к-т (44,47% вместо 43,57%), а главное повысило выход карбоновых к-т с 31 до 34,5%. Продолжительность окисления при получении максим. выхода карбоновых к-т не должна превышать 10—14 час., а при получении максим. выхода оксикислот = 25—30 час. Наиболее оптимальным К для получения карбоновых к-т из петролатума автор считает смесь нафтенатов Mn и Ca при расходе каждого из них 0,5% или смеси неорганич. солей этих металлов по 0,1% каждого. Окисленный петролатум обладает твердостью, светло-коричневым цветом, приятным запахом, уд. весом больше натурального, кислотным числом 50—60 и коэфф. омыления 120—150 *мг* KOH. Б. Энглин

16659. **Производство городского газа газификацией нефти. I. Катализаторы на основе огнеупорного материала и Ca. Ямамото, Морита, Кумада. II. Катализаторы на основе Cr и Mg. Ямамото, Морита, Танака** (石油のガス化による都市ガスの製造. 第1報. 耐火物系ならびにカルシウム系觸媒について. 山本研一, 森田義郎, 熊田利司, 第2報. クロミア. マグネシア系觸媒について. 山本研一, 森田義郎, 田中守), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 9, 682—684; 684—687 (япон.)

16660. **Коксование в псевдоожиженном слое и свойства получаемого кокса. Барр, Джанис** (Fluid coking and fluid coke. Barr Frank T., Jahnig C. E.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 4, 167—173 (англ.)

16661. **Процесс непрерывного коксования. Крекелер** (The Hoechst continuous coking process. Krekeler H.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 10, 139—140 (англ.)

Описана опытная установка непрерывного действия для коксования жидких углеводородов (нефти, буроугольной смолы, нефтяных дистиллатов и остатков), производительностью 5 *т* в сутки, с целью получения непредельных углеводородов. Теплоносителем являются непрерывно циркулирующие в системе частицы кокса

диам. 5—10 *мм*, нагреваемые перед поступлением в смесительную и реакционные зоны в трубчатом нагревателе путем теплообмена и поднимаемые в верхнюю часть установки газлифтом (азотом, водородом или легкими углеводородами), также циркулирующим в установке. Образующийся в процессе углерод откладывается на частицах кокса; часть циркулирующего кокса непрерывно выводится из установки. Все основные узлы установки сделаны из металла. Приведены данные по коксованию на установке нефти, буроугольной смолы и нефтяных остатков; при коксовании, напр., нефти при производительности 193 *кг/час*, т-ре 680°, давлении в реакторе 400 *мм* вод. ст., скорости циркуляции кокса 4000 *кг/час*, выходы составили (в вес. %): газообразных углеводородов 55,3 с содержанием в них олефиновых углеводородов 58,8, жидких фракций 38,2, кокса 6,5. В. Кельцев

16662. **Производство во французской газовой промышленности газа из нефтяного сырья, аналогичного городскому газу из каменного угля. Комбе, Больцингер** (Réalisations, dans l' industrie du gaz française, concernant la production, à partir des dérivés du pétrole, de gaz analogues au gaz de ville classique provenant de la houille. Combet G., Bolzinger A.), J. usines gaz., 1954, **78**, № 10, 363—369 (франц.)

16663. **Аппаратура для регулирования горелок, работающих на тяжелом топливе. Суонсон** (Controls for heavy oilburners. Swanson Carl), Fueloil and oil heat, 1955, **14**, № 6, 90, 94, 96—102 (англ.)

16664. **Сера в бензине (технико-экономический обзор). Ситтиг, Анзелман** (Sulfur in gasoline. An economic appraisal. Sittig Marshall, Unzelman George H), Petrol. Process., 1956, **11**, № 8, 75—95 (англ.)

Рассмотрены причины необходимости удаления S из бензинов, содержание S в различном сырье, виды соединений S, присутствующих в нефти и бензинах, существующие процессы уменьшения содержания серы в бензинах, возможные источники получения H_2 для обработки, а также экономич. показатели процессов выделения S. Приведены графики, показывающие значения октановых чисел и расход этиловой жидкости в зависимости от содержания серы в бензине и состав сернистых соединений. Библ. 147 назв. А. Равикович.

16665. **Процессы очистки от сернистых соединений без применения водорода. Части I и II. Шервуд** (Processi di addolcimento senza idrogeno. Parte I, II. Sherwood P. W.), Rev. combust., 1956, **10**, № 3, 219—228; № 4, 285—294 (итал.)

Обзор. Библ. 20 назв. И. Р.

16666. **Использование щелочных отходов. Кострин К. В.** Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 5, 11—12

Отмечено, что добавление к деэмульгатору щел. отходов от защелачивания бензинов вопреки литературным данным не улучшает его обезвоживающего и обессоливающего действия, а осложняет последующую переработку гудрона в битум, вызывая вспенивание и выброс в процессе окисления. Так как щел. отбросы, спускаемые в канализацию, способствуют образованию в водоочистных устройствах стойких эмульсий, то автор считает целесообразным осуществлять ликвидацию щел. отбросов. Для этого выщелачивание необходимо проводить таким образом, чтобы щелочь была полностью израсходована, и полученные нейтр. отходы подверглись отстою при 25—30°. После этого отработанную щелочь следует спускать в поглотительные колодцы. Б. Энглин

16667. **Использование озокеритовых дистиллатов в производстве восковых сплавов и вазелинов. Билик Н. П. Родзаевская В. Д., Трифсик Р. Б.,** Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 5, 16—19

Приведены физ.-хим. характеристики погонов, полученных в произ-ве при переработке на церезин озокеритов различных месторождений, содержание в них твердых углеводородов и свойства последних, выделенных из ацетобензола путем кристаллизации при разных т-рах. Исследована возможность использования погонов при произ-ве технич. и медицинского вазелинов и в восковых сплавах. Для приготовления технич. вазелина 10% погона от бориславского озокерита взамен парафина добавляли к 90% бакинского петролатума. Полученный опытный образец технич. вазелина полностью удовлетворял технич. условиям. Для получения медицинского вазелина погон от озокерита месторождения Аймен-Мешед очищали 25% H_2SO_4 плотностью 1,84 по горячекислотному методу и 10% инфузорной земли. Очищенный до светло-желтого цвета погон смешивали с парфюмерным маслом в соотношении 1 : 4, в результате чего получался продукт, отвечавший по внешнему виду и физ.-хим. показателям требованиям стандарта на медицинский вазелин. Погон Шорсинского озокерита, наиболее обогащенный твердыми углеводородами, использован в качестве заменителя воскового сплава № 36. Для этого его обрабатывали 30% H_2SO_4 и 15% инфузорной земли по горячекислотному способу. В результате получен продукт с т-рой каплепадения 60,5°, отвечавший всем требованиям на сплав № 36. Б. Энглин

16668. **Получение церезина из нефтяного сырья. Сердюков А. Т.,** Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 5, 19—20

Приведены физ.-хим показатели церезинов, выделенных из петролатума на грозненском и орском нефтемаслозаводах, себестоимость которых в неочищ. виде в 16—20 раз ниже себестоимости естественных озокеритов. Очистка церезина перколяцией или контактированием с алюмосиликатной крошкой, катализатором мелкого помола или силикагелем, позволяет получать белый и светло-желтый церезин, удовлетворяющий требованиям ГОСТ по всем физ.-хим. показателям. Б. Энглин

16669. **Исследование церезинов, выделенных из петролатума. Абезгауз И. М., Майлян Н. В.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 9, 57—62

Нефтяные церезины (НЦ) из орского, бакинского и грозненского петролатумов по физ.-хим. показателям были идентичны с церезином из дагаджикского озокерита (ОЗ). Показатели ОЗ и грозненского НЦ соответственно: т. пл. 71 и 73°; пенетрация при 20° 12 и 8; усадка 11 и 13%; d_{20}^{20} 0,9120 и 0,9344; мол. в. 602 и 762; нитробензольная точка 72 и 91°. Более глубоким изучением установлено различие между церезинами: ОЗ при медленном охлаждении дают более крупные кристаллы; термографич. анализ указывает на наличие в них 2 фаз с разными точками плавления; НЦ менее пластичны. И. Богданов

16670. **Свойства микрокристаллических парафинов и их оценка. Клэри** (How to judge microcrystalline waxes. Clary Bruce H.), Paper, Film and Foil Converter, 1955, **29**, № 9, 23—27 (англ.)

16671. **Нефтяные парафины. Части I и II. Рамбергер** (Petroleum waxes-their history and development. Parts I, II, Rumberger G.G.), Paper, Film and Foil Converter, 1955, **29**, № 6, 23—25; № 7, 21—23, 66, 68, 70, 72—74, 76—78 (англ.)

Обзор. Библ. 65 назв. И. Р.

16672. **Установка по производству битума из тяжелой моссульской нефти в Кайяра (Ирак). Ломакс** (Qaiyarah asphalt plant begins operation in Iraq-

Lomax E. Lawson), World Petrol., 1955, 26, № 9, 41—43 (англ.)

16673. **Битумы. Степек** (Bitumy. Stepek Zdzisław), Przegl. elektrotechn., 1955, **31**, № 10—11, 620—622 (польск.)

Описаны свойства новых видов битумов, получаемых из польских парафинистых и низкопарафинистых нефтей, а также характеристика битумных масс для заливки электрич. кабелей и асфальтовых лаков для электроизоляции и защиты от коррозии. У. Андрес

16674. **Об определении стабильности битумных эмульсий по DIN 1995. Рауденбуш** (Zur Stabilitätsprüfung von Bitumenemulsionen nach DIN 1995. Raudenbusch H.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, **7**, № 2, 49—50 (нем.)

Критические замечания по вопросу оценки стабильности битумных эмульсий стандартным методом по DIN 1995, в соответствии с которым определение стабильности производится по внешнему виду смеси (200 *г* грунта с 20 *г* эмульсии, замешиваемой в течение 0,5 мин. в фарфоровой чашке). Указана необходимость разработки колич. метода оценки стабильности.

Н. Гаврилов

16675. **Силиконы как противопенные и улучшающие сцепление добавки, применяющиеся при обработке битума и аналогичных материалов. Шмидт** (Silikone als Antischaummittel und Haftverbesserer bei der Verarbeitung von Bitumen und ähnlichen Stoffen. Schmidt H.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, **4**, № 12, 337—339 (нем.)

Рассматривается возможность использования силиконов (С) в качестве противопенных и улучшающих сцепление присадок при применении битумов в дорожном строительстве. Указывается, что С должны быть эффективны в малых кол-вах (1 *г* на 1 *т* материала), не изменять свойств битума при т-ре ~200°, быть нелетучими и сохранять свои ценные свойства. Применение С позволяет перерабатывать битумы с повышенной влажностью, так как они разрушают образующиеся при этом стойкие пены. Наиболее подходящей антипенной добавкой считается метилсилановое масло, являющееся продуктом гидролиза с последующей конденсацией диметилдихлортриметилхлорсиланов. Применение С улучшает также сцепление битума аналогичных материалов с минер. наполнителями, напр., в фундаментах зданий, что важно при защите последних от грунтовых вод; указаны различные методы применения добавок. Механизм их действия обусловлен гидрофобностью пленки силиконов, образующейся на поверхности твердого тела и связанной с ней, помимо адсорбционных сил, силами химическими. Применение С в качестве добавок, улучшающих сцепление, обеспечивает сохранение прочности силикатных пород при четырехдневном их вымачивании; без добавок прочность снижалась на 30—50%. Н. Щеголев

16676. **Природные газы Италии. Симонссон** (Den italienska naturgasen. Simonsson Lennart), IVA tidskr., 1954, 25, № 1, 13—24 (швед.)

16677. **Об использовании газа месторождения Лакк в тепловом балансе энергетики Франции.** — (L. apport du gaz de Lacq au bilan énergétique français.—), Rev. franc. énergie, 1956, **7**, № 74, 255—268 (франц.)

16678. **Замечания к проекту чехословацких норм на бензины. Земан, Клатил** (Poznámky k návrhu ČSN normy technických rektifikovaných benzinu. Zeman M., Klátil м.), Paliva, 1956, **36**, № 1, 23—24 (чеш.)

Предлагаются поправки к проекту чехословацких норм на ректифицированные бензины в части определения S-соединений, ароматич. углеводородов и проч. К. З.

16679. **Кумол, тетрамер пропилена и полимербензин, получаемые одинаковыми методами. Густавсон** (Kumol, tetramer propilena i polimerni benzin iz istog postrojenja. Gustavson Per), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 9, 186—187 (сербохорв.)

Кратко рассмотрены доклады на IV Международном нефтяном конгрессе, посвященные однотипным методам получения кумола, тетрамера пропилена и полимербензина, в связи со значением этих методов для развития нефтяной и хим. пром-сти Югославии. К. З.

16680. **О применении высоковязких крекинг-остатков в качестве котельного и печного топлива. Геллер З. И.,** Теплоэнергетика, 1956, № 10, 25—30

Приведены основные характеристики высоковязких крекинг-остатков, имеющих значение для выбора технологич. схемы подготовки топлива. И. Руденская

16681. **Краткий обзор присадок, применяемых для улучшения качества топлив и смазочных масел. Черрато** (Riassunto tecnico di tutti gli additivi fino ad oggi impiegati per carburanti e lubrificanti. Cerrato V.) Riv. ital. petrol., 1956, **24**, № 274, 36—39, 47 (итал.)

16682. **Сжиженные нефтяные газы в качестве топлива для автотранспорта. Де-Анджелис, Мацканти** (Il G. P. L carburante per autotrazione. De Angelis T., Mazzanti.), Rivoluzione industr., 1955, **3**, № 27, 59—64 (итал.)

16683. **Низкотемпературные свойства углеводородных топлив. (Изменения фазового состояния топлив). Чертков Я. Б., Зрелов В. Н.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 9, 11—22

Исследованы помутнение, застывание, кристаллизация и переохлаждение углеводородных (топливных) смесей с т-рой кип. >200° различного группового состава. Показано, что помутнение топлив определяется кол-вом и гигроскопичностью ароматич. углеводородов (АУ), а также кол-вом и т-рой кристаллизации *н*-парафинов; кристаллизация топлив зависит от присутствия алифатич. углеводородов *н*-строения и бициклич. АУ с короткими боковыми цепями. Моноциклич. нафтеновые и АУ с т-рами кип. в интервале 200—300° не кристаллизуются, а с потерей подвижности переходят в стеклообразное состояние. Глубина переохлаждения доходит у АУ до 41°, у нафтеновых углеводородов до 17°. И. Богданов

16684. **Проблема получения высокооктанового топлива. Андро** (Le problème de la production. d'essence à très haut indice d'octane. Andrault I.), Technica (France), 1956, **24**, № 193, 12-15 (франц.)

Повышение октанового числа автомобильных топлив возможно путем применения антидетонаторов и конверсии углеводородов (У), содержащихся в исходном нефтяном сырье, причем исчерпывающее решение проблемы дает конверсия У. Наиболее совершенным является процесс каталитич. реформинга, позволяющий превращать парафиновые и нафтеновые У C_6—C_8 в ароматич. У с тем же числом атомов С. Этим путем октановые числа автомобильных бензинов могут быть повышены до ~88. З. Векслер

16685. **О явлениях детонации, самовспышки в двигателях и добавках к моторным топливам. Лейди, Джирелли** (Note di aggiornamento tecnico. Detonazione, preaccensione, e additivi per carburanti. Leidi G., Girelli A.), Riv. combust., 1954, **8**, № 9, 668—686 (итал.)

16686. **Влияние молекулярной структуры топлив на процесс сгорания в газовой турбине. Гиббонс, Барнетт, Герстейн** (Effect of molecular structure on combustion behavior. Gibbons Louis C., Barnett Henry C., Gerstein Melvin), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2150—2159 (англ.)

16687. Коррозия и отложения в газовых турбинах. Бакленд (Corrosion and deposit in gas turbines, Buckland B. O), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2163—2166 (англ.)

Применение остаточных топлив в газовых турбинах ограничивается тем, что зола этих топлив оказывает сильно корродирующее действие на нагретые поверхности и, кроме того, образует отложения, снижающие к.п.д. и мощность турбины; наиболее коррозионноопасными компонентами золы являются V и Na. Рассматриваются методы предотвращения их корродирующего действия с помощью хим. добавок. Для удаления Na-соединений предлагается промывка топлива и центрифугирование, после чего нужно добавлять присадку, предотвращающую коррозию, вызываемую присутствием V-соединений и препятствующую золоотложению в турбине; подходящей присадкой является эмульсия масла и водн. р-ра сульфата Mg. Добавка к топливу силиконов (этилсиликона) практически исключала образование отложений; эффективно снижали кол-во отложения добавки к топливу Zn, Mg и особенно Al. Разработаны спецификации удовлетворительных по качеству остаточных топлив для газотурбинных двигателей. А.Чочиа

16688. Исследование влияния продуктов старения дизельных масел на изменение противоизносных свойств методом радиоактивных индикаторов. Итинская Н. И., Новиков М. П., Химия и технол. топлива, 1956, № 8, 58—65

Для оценки противоизносных свойств свежих и отработанных масел для дизельных тракторов применен метод радиоактивных индикаторов Ю.Заславского и Г. Шора; оценка проводилась на машине, где осуществлялось трение кольца из материала цилиндра об облученные сухари из материала поршня при циркуляции масла, радиоактивность которого замерялась счетчиком. Показано, что добавки до 1,7% смол или асфальтенов, а также 0,15% карбенов снижают интенсивность износа. Высказано предположение о возможности удлинения срока службы масла в двигателе ДТ-54 со 120 до 200 час., при условии промывки фильтра грубой очистки через 50 час. и смены фильтра тонкой очистки через 100 час. И. Богданов

16689. Синтетические масла для часовой промышленности. Дюкоммён (Les huiles d' horlogerie synthetiques. Ducommun Paul), J. suisse horlog. et bijouterie, 1956, **81**, № 3-4, 117—122 (франц.)

16690. Значение лабораторных испытаний смазочных материалов для оценки проведения их в эксплуатации. Лакур [L' interprétation des résultats d'essais de laboratoire sur les lubrifiants. Lacourt R. Journées Internationales de la lubrification organisées par la Section de Liege de l' A. I. Lg. à l' occasion de la Foire Internationale de Liege (6—7 et 8 mai 1954.)], Rev. univers. mines, 1954, **10**, № 6, 220—226 (франц.)

16691. Всесезонные моторные масла. Филипп (Les huiles-moteurs multigrades. Philippe W.), Ind. pétrole, 1954, **22**, № 275, 45—46 (франц.)

16692. Поведение в двигателе смазочных масел с одинаковой вязкостью.—(Comportement sur moteur des huiles équivisqueuses 10 w 30.—), Techn. et applic. pétrole, 1955, **10**, № 110, 3728—3730 (франц.)

16693. Испытание алкилфенольной противоокислительной присадки в трансформаторах. Иванов К. И., Лужецкий А. А., Вилянская Е. Д., Александров А. Н., Перельштейн Е. И., Передков А. А., Химия и технол. топлива, 1956, № 9, 51—56

По стандартному методу испытана стабильность трансформаторных масел с присадкой 2,6-дитретичного бутил-4-метилфенола в кол-ве 0,2%; определялось кислотное число, образование осадка и р-ция водн. вытяжки. Установлено повышение стабильности масел при добавлении присадки в 4—10 раз, без снижения диэлектрич. свойств. Присадка хорошо растворима в маслах из нефтей различных месторождений, при т-ре—48° расслаивания не наблюдалось. Стендовые испытания подтвердили лабор. данные. И. Богданов

16694. Химическое строение поверхностно-активных веществ (депрессоров), повышающих текучесть смазочных масел при низких температурах. Санин П. И., Ульянова А. В., Шер В. В., Химия и технол. топлива, 1956, № 8, 54—58

Дана классификация депрессоров по хим. строению на 9 основных типов: алкилнафталины, алкил-нацилфенолы, простые эфиры многоатомных фенолов, продукты конденсации алкилфенолов с хлорангидридом фталевой к-ты, низшие полимергомологи алкилированных и ацилированных фенольноформальдегидных и кумарон-инденовых смол, лактиды, стеарат Al. Основными структурными элементами молекулы депрессора являются: кольчатая группировка, обычно бензольное кольцо, полярные группы, парафиновые цепи норм. и изостроения; в присадках отдельные структурные элементы могут компенсировать друг друга. Наличие у депрессоров длинных парафиновых цепей является обязательным. И. Богданов

16695. Экстракционная депарафинизация парафлоу пропаном. Митрофанов М. Г., Артемьева О. А., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 5, 9—11

Проведена экстракция жидким пропаном депрессатора АзНИИ с целью удаления из него парафина. Начальная т-ра экстракции составляла 98°, а конечная 25°. Давление в колонке поддерживалось $\geqslant 50$ *ат*. Было выделено 12 фракций, при этом 6 первых фракций, в кол-ве 55,3% от взятого на экстракцию депрессатора, представляли собою в основном парафин, не вошедший в р-ции хлорирования и конденсации. При добавлении каждой из этих фракций в кол-ве 0,5% к автолу 18 фенольной очистки т-ра застывания последнего практически не изменялась, в то время как при добавлении 0,5% каждой из последующих фракций абсолютная величина депрессии т-ры застывания составляла 33—38°. Извлечение парафина жидким пропаном из депрессатора АзНИИ обеспечивается при т-ре $\geqslant 87°$ Б. Энглин

16696. Промышленное применение двусернистого молибдена. Колман (Industrial application of molybdenum disulphide. Coleman John), S. Afric. Engr, 1956, **47**, № 455, 41, 47 (англ.)

MoS_2 широко используется в США и Англии для смазки инструмента при обработке металлов, причем его применяют в виде сухого порошка или добавляют в масла и смазки. MoS_2 повышает срок службы инструмента, улучшает качество обработанной поверхности изделий и увеличивает производительность. При резании наилучшие результаты получают, если инструмент перед работой смазан дисперсией порошка MoS_2 в подходящей жидкости, а затем высушен около получаса при 200—500°. А. Равикович

16697. К вопросу о синерезисе в консистентных смазках. Мартынов В. М., Химия и технол. топлива, 1956, № 9, 63—66

Исследован синерезис гелей стеарата Li в масле МВП по ранее описанной автором методике. Показано, что скорость истинного синерезиса в интервале т-р 20—100° падает с повышением т-ры. Скорость отделения масла из гомогенезированных смазок с увеличением т-ры растет параллельно снижению вязкости масла. Рекомендовано при изготовлении Li-смазок на масле МВП охлаждать гель до 60° и длительно выдерживать при этой т-ре для фиксирования образующейся структуры. И. Богданов

16698. Оценка вазелинов по содержанию неразветвленных углеводородов. Рейсс (Zur Bewertung von Vaselinen auf Grund ihres Gehaltes an unverzweigten Kohlenwasserstoffen. Reiss R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 1, 8—11 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовано 17 сортов продажного вазелина, натурального и синтетич., причем содержание нормальных парафинов в них определено путем комплексообразования с мочевиной, осуществленного в смеси 1,5%-ного р-ра вазелина в CCl_4 и избытка 10%-ного р-ра мочевины в этиловом спирте. Установлено, что при содержании в вазелине $>$30% нормальных парафинов он приобретает зернистую структуру и становится мало вязким. При более низком содержании нормальных углеводородов свойства вазелина определяются не столько их кол-вом, сколько длиной цепи атомов С в нормальных и изоуглеводородах, а также структурой последних. Существенное влияние оказывает на качество вазелина содержание в нем ароматич. углеводородов. Н. Маньковская

16699. Нефтяные составы для защиты от ржавления. Дорансвами, Гопалан (Petroleum rust preventives. Doraiswamy T. R., Gopalan V. S. S.), Chem. Age India, 1956, **7**, № 1, 68—70 (англ.)

Кратко излагается применение для защиты стальных изделий от ржавления твердых, мягких и жидких нефтяных составов, изготовляемых обычно из смесей петролатума, минер. масел и парафинов и содержащих присадки против ржавления и смачивающие. Приводятся факторы, влияющие на ржавление стали и определяющие выбор того или иного состава для применения; для получения необходимого эффекта состав должен наноситься на поверхность, предварительно очищенную и освобожденную от влаги. А. Равикович

16700. Новое смазочно-охлаждающее средство, применяемое при резании металлов. Мютлейн (Ein neues Kühlschmiermittel für die Metallzerspanung. Müthlein Erich), Schweiz. Mech. Z., 1956, **27**, № 14, 211—212 (нем.)

Описываются преимущества применения при механич. обработке нового масла-концентрата В 35. А. Равикович

16701. Применение твердого смазочного материала в процессе волочения проволоки. Солз (Dry drawing lubrication in the wire industry. Salz Leon), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 1, 51, 54—55 (англ.)

16702. Применение масс-спектрометрии в нефтяной промышленности. Зимина К. И., Полякова А. А., Тихомиров М. В., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 4, 3—7

Краткий обзор применения масс-спектрометрии для анализа, контроля и исследования продуктов, получаемых в различных процессах переработки нефти. Б. Энглин

16703. Метод структурно-группового анализа керосиновых и масляных фракций и результаты его применения при исследовании нефтей. Робинзон Е. А., Нечаева М. А., Химия и технол. топлива, 1956, № 7, 50—56.

Проведена проверка и уточнение метода *n-d-M* для вычисления кол-ва колец и процентного содержания углерода в кольцевых структурах. Показана необходимость внесения существенных изменений в методику определения содержания колец, содержания углерода в циклич. и парафиновых структурах, содержания S, а также определения мол. веса. После упрощений и изменений метод был применен для характеристики хим. состава высококипящих керосиновых и масляных фракций основных типов нефтей СССР, включая сернистые (содержание S до 3,2%). Метод позволил произвести четкое разграничение нефтей по группам и далее по отдельным типам, выявить общие признаки, которые объединяют нефти между собою и одновременно отметить специфич. свойства, характерные для отдельных нефтей. Б. Энглин

16704. Современные методы исследования состава нефтяных фракций. Филотти (Metode moderne în cercetarea compoziţiei fracţiunilor petrolifere. Filotti Traian), Petrol şi gaze, 1955, **6**, № 1, 31—37 (рум.; рез. русс.)

Описаны основные принципы и схемы некоторых новых методов исследования хим. состава нефтяных фракций по группам углеводородов. И. Р.

16705. Современное состояние стандартизации методов отбора проб и испытаний нефтяных продуктов [Бельгия] Малсхарт (État actuel de la normalisation Belge des méthodes d'echantillonnage et d'essai des produits du pétrole. Journées Internationales de la lubrification organisées par la Section de Liege de l'A. L. Lg. à l'occasion de la Foire Internationale de Liege (6—7 et 8 mai 1954). Malschaert F. P.), Rev. univers. mines, 1954, **10**, № 6, 206—212 (франц.)

16706. Метод адсорбционного анализа и разделения углеводородных газов. Бродский А. М., Калиненко Р. А., Лавровский К. П. Химия и технол. топлива, 1956, № 8, 18—22

Описан прибор и метод анализа и разделения сложной смеси газов крекинга, представляющий сочетание элюентного и распределительного методов. Разделение газов проводится в четырех абсорбционных колонках, заполненных силикагелем АСМ, активированным углем БАУ и измельченной пемзой, пропитанной триизобутиленом и ацетонилацетоном. Приведены методика анализа и размеры колонок; точность определения 0,5—1%. И. Богданов

16707. Ускоренный метод определения асфальтенов. Вишневский Н. Е., Трифонова Г. Г. (瀝青快速定量法的離心分離研究). Вишневский Н.Е. Трифонова Г.Г. 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 3, 134—136 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 4518.

16708. Определение качества горения дистиллатных топлив. Уоррелл (Measuring burning quality of distillate fuels. Worrall G. I.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2178—2182 (англ.)

Предлагается конструкция горелки и метод определения качества горения дистиллатного топлива, предназначенного для коммунальных целей, по отложениям, образующимся в перфорированном резервуаре горелки при сжигании топлива. Для определения требуется 11,4 *л* топлива, горящего с постоянной скоростью в течение 20 час., полученные отложения снимаются с резервуара и взвешиваются. Рассматривается зависимость между кол-вом и составом топлива, а также высотой коптящего пламени, определяемой по ранее разработанной методике. А. Чочна

16709. Уточнение гидридкальциевого метода определения воды в жидких топливах. Рыбаков П. А., Лысенко Т. Д., Химия и технол. топлива, 1956, № 7, 57—60

Приводится описание гидридкальциевого метода определения растворенной воды в топливах в термостатированных условиях при постоянном объеме газового пространства. Кол-во воды, растворенной в топливе, устанавливается по давлению, создаваемому водородом, выделившимся при взаимодействии воды с CaH_2. Показано, что расхождение между найденным кол-вом воды и истинным содержанием ее в топливе колеблется от —1,7 до 6,2%; расхождение между параллельными опытами $\leqslant$0,0003%. Для осушки топлива авторы использовали P_2O_5, помещаемую в хлоркальциевую трубку, присоединенную непосредственно к реакци-

онной колбе прибора. Приводятся данные по скорости насыщения обезвоженного топлива Т-1 из воздуха с влажностью ~100% при 0 и +17°, а также по влиянию т-ры на растворимость воды в Т-1 и авиабензине Б-70. Б. Энглин

16710. Некоторые замечания к методу испытания термической стабильности перегретых цилиндровых масел. Танобэ, Камио, Сиба (過熱シリンダ油の熱安定度試験に關する二，三の覺書。田野邊親人，神尾晋一，芝祐邦），鉄道業研務究資料，Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1955, **12**, № 3, 3, 24—27 (япон.; рез. англ.)

16711. Организация испытаний смазочных материалов в эксплуатационных условиях. Уилфорд (Planning of service tests with lubricants. Wilford A. T.), Petroleum, 1955, **18**, № 7, 253—255, 247 (англ.)

16712. Международная стандартизация методов испытания изоляционных масел. Вейсс (La normalisation internationale des méthodes d'essai des matériaux expliquée sur un cas concret: les huiles isolantes. Weiss H.), Bull. Assoc. franc. techniciens pétrole, 1954, № 104, 83—95 (франц.)

16713. Определение содержания механических примесей в консистентных смазках при помощи микроскопа. Эпштейн Г. И., Макеева Е. Д. В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1955, 306—311

Описывается метод определения механич. примесей в консистентных смазках (абразивные в-ва, песок, окалина и т. п.) при помощи микроскопа с 60-кратным увеличением и счетной камеры Горяева. Метод позволяет установить размеры частиц, определить их колич. содержание в единице объема смазки и отличать кристаллич. минер. в-ва от органич. примесей. Для получения точного результата требуется произвести определение размера и числа частиц в 3—4 препаратах испытуемого образца по 2,5 *мм*³ каждый, после чего результаты определения пересчитываются на 1 *см*³ смазки; время определения ~30 мин. Метод проверен на ряде консистентных смазок, результаты оказались сравнимыми с цифрами, получаемыми по стандартным методам ГОСТ 6479-53 и ГОСТ 1030-50; однако ГОСТ 6479-53 дает заниженные результаты по сравнению с микроскопич. методом и ГОСТ 1030-50. В. Щекин

16714 К. Оценка свойств нефтепродуктов. Селл (Significance of properties of petroleum products. Sell George (ed.). London, Institute of Petroleum, 1954, 7/6, 74 p., table, diagr.) (англ.)

16715 К. Самовоспламенение жидких топлив. Маллинс (Spontaneous combustion of liquid fuels. Mullins Brian Percival. London, Butterworth's Scient. Publ., 1955, xi, 117 pp., ill., 20 sh.) (англ.)

16716 Д. Исследование строения и структуры консистентных смазок на металлических мылах с помощью ускоренного динамического испытания на специальном приборе. Кульман [Über den Aufbau und die Struktur von Schmierfetten auf der Metall-Seifen-Basis mit Hilfe einer dynamischen Schmierfettprüfung (Fett-Kurzzeitprüfmaschine). Kullmann W. Diss. Technische Hochschule, München, 1954 (Maschinenschr)], Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 21, 732 (нем.)

16717 Д. Исследование зависимости физико-химических и эксплуатационных свойств масел от углеводородного состава и изучение приемистости их к присадкам. Алиев М. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Азерб. ун-т, Баку, 1956

16718 Д. Адсорбционная депарафинизация масел. Брещенко Е. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, Грозный, 1956

16719 П. Перегонка нефти (Petroleum distillation) [Lummus Co.]. Англ. пат. 728234, 13.04.55

Для извлечения бензина перегонку сырой нефти осуществляют в две последовательные стадии в двух ректификационных колоннах (РК). В первой стадии процесс проходит под давлением выше атмосферного и т-ре, при которой отгоняется только около половины общего кол-ва газа и бензина. Тяжелый бензин отгоняют на второй РК, которая работает под давлением ниже, чем в первой РК и при более высокой т-ре. Дистиллат из второй колонны может поступать в верхнюю секцию первой колонны. На разгонку поступает нефть, содержащая 2% газа и 14,5% бензина. Первая РК работает под давлением 2,1—3,5 *ат*, т-ру внизу колонны поддерживают 149—204°. Пары содержат ~90% газа и 40% бензина. Во вторую РК остаток из первой РК поступает нагретым до 371—399°, давление во второй РК 0,7—1,0 *ат*. Отбор погонов во второй РК составляет 43,5%, остаток 40%. М. Энглин

16720 П. Фракционирование углеводородных смесей при помощи твердых адсорбентов. Шилайн (Fractionation of hydrocarbon mixtures by means of solid adsorbents. Scheeline Harold W.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 509319, 18.01.55

Процесс выделения углеводородной фракции C_2 из газовой смеси, содержащей углеводороды от C_1 до C_3 (метан, этан, этилен, пропан и пропилен), а также N_2 и другие легкие газы, при помощи подвижного твердого адсорбента (напр., активированного угля), заключается в том, что указанный адсорбент проходит сверху вниз через первичную колонну, имеющую верхнюю адсорбционную секцию, расположенную выше точки питания колонны, среднюю ректификационную секцию и нижнюю десорбционную секцию, расположенную ниже точки питания колонны. CH_4 удаляется через верх первичной колонны, углеводороды C_3 удаляются из десорбционной секции. Поток углеводородных газов, содержащих углеводороды C_2 и C_3, но не содержащий CH_4, пропускается из ректификационной секции в нижний участок вспомогательной колонны. Поток адсорбента, содержащий CH_4 и углеводороды C_2, но не содержащий углеводородов C_3, пропускается из адсорбционной секции в верхний участок вспомогательной колонны. Поток углеводородного газа C_2 и C_3 пропускается снизу вверх во вспомогательную колонну через нисходящий адсорбент, содержащий адсорбированные компоненты. Поток углеводородов C_2, свободных от CH_4 и углеводородов C_3, отбирается в центральной части вспомогательной колонны. Неадсорбированные углеводороды возвращаются из верхней части вспомогательной колонны в адсорбционную секцию первичной колонны, а адсорбент, содержащий углеводороды C_3, возвращается из нижней секции вспомогательной колонны в ректификационную секцию первичной колонны. Л. Пашковская

16721 П. Извлечение циклопентадиена и метилциклопентадиена из продуктов крекинга нефтяных фракций. Джонс (Process for the recovery of cyclopentadiene and methyl cyclopentadiene from cracked hydrocarbon fractions. Jones Thomas Garrett) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719673, 8. 12. 54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, i 722 (англ.)]

Газообразный поток, образующийся при крекинге углеводородов (газойля, керосина, лигроина), быстро охлаждают до 175—345° при давл. до 0,7 *ат*, чтобы получить газовый поток углеводородов C_1—C_9, который

затем сжимается и охлаждается до <57° и 3—14 *атм* с целью отделить углеводороды с ⩽6 атомами С. Последние отпариваются от некоторых низкокипящих углеводородов, подвергаются обработке для димеризации циклопентадиена (I) и метилциклопентадиена (II) и продукты фракционируются с выделением концентрата димеров. Затем производится деполимеризация и перегонка с получением I и II. З. Саблина

16722 П. Промывание силикагеля перед его применением в качестве адсорбента водным раствором соединения щелочных или щелочно-земельных металлов. Рампино (Washing silica gel with an aqueous solution containing alkali or alkaline earth before adsorption. Rampino Louis D.) [Tide Water Associated Oil Co.]. Пат. США 2728715, 27.12.55

Перед обработкой SiO_2 нефтяного крекинг-лигроина, содержащего диены (I), производимой для удаления соединений, включающих S и N, SiO_2 обрабатывают водн. р-ром, содержащим значительные кол-ва ионов щел. и щел.-зем. металлов (напр. 15% NaCl), после чего гель SiO_2 промывают и сушат. Таким путем удаляют соединения Al, вызывающие полимеризацию I. Адсорбцию лигроина продолжают до полного удаления соединений S и N. Е. Покровская

16723 П. Процесс гидрофоминга (Hydroforming process) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 162495, 5.05.55

Для превращения лигроина в моторное топливо с высокой детанационной стойкостью пары сырья вместе с горячим H_2-содержащим газом, получающимся в процессе, пропускают через плотный, псевдоожиженный слой тонко измельченного катализатора (К); процесс гидроформинга проводят при 455—496° и давл. 7—35 *ат* при весовом отношении К и сырья 0,5—3,0. Сверху реакционной зоны удаляют продукты р-ции, в основном не содержащие К. Поток частиц К удаляют непосредственно из псевдоожиженного слоя К. Абсорбированные на К углеводороды отпаривают и К регенерируют сжиганием углеродистых отложений при т-ре <648°. Частицы К из регенератора рециркулируют в зону р-ции. Сырье пропускают через теплообменник для нагревания от продуктов р-ции, а затем до подачи его в зону р-ции нагревают до 425 — 540°. Продукты р-ции после предварительного охлаждения в теплообменнике снова охлаждают для выделения жидких продуктов гидроформинга и отделения газообразных компонентов, последние нагревают до 621—650° и возвращают в зону р-ции. И. Шебло

16724 П. Каталитический крекинг нефтяных углеводородов. Портер, Тернер (Catalytic cracking of petroleum hydrocarbons. Porter F. W. B., Turner R.) [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 737085, 21.09.55

Серусодержащий парафиновый дистиллат очищают гидрированием при 70 *ат* и 415° с применением катализатора, состоящего из окислов Co и Mo, нанесенных на Al_2O_3, после чего крекируют на катализаторах SiO_2— Al_2O_3, SiO_2— MgO или обычных крекинг-катализаторах. Парафиновый дистиллат (т. кип. 280—580°), содержащий 1,7% серы, нагретый до 399°, смешивают с рециркулируемым H_2-содержащим газом с т-рой 593°. Полученную смесь, имеющую т-ру 427°, для удаления V и Na пропускают через боксит и гидрируют при 415° в присутствии молибдата кобальта, после чего содержание серы падает до 0,06%. Обессеренный продукт смешивают с регенерированным катализатором SiO_2— Al_2O_3 и крекируют при 500°. В контактном аппарате процесс проводят в псевдоожиженном слое катализатора. Крекинг-продукты ректифицируют. Выход бензина составляет 45%. См. также англ. пат. 632193 и 653320. М. Энглин

16725 П. Катализатор реформинга. Хансфорд (Reforming catalyst. Hansford Rowland C.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2678923, 18.05.54

Улучшенный дегидрирующий и дегидроциклизирующий катализатор, предназначенный для применения при давлении H_2 ⩾13,6 *ат*, состоит из 10—35 вес. % окиси хрома (считая на полутораокись), от 0,2 до 1,5 вес. % фтора и остальное — Al_2O_3. З. Саблина

16726 П. Крекинг отбензиненной нефти с катализатором и инертными частицами. Николсон (Cracking of reduced crude with catalyst and inert particles. Nicholson Edward W. S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723223, 8.11.55

В процессе крекинга тяжелых остатков (ТО) для получения более летучих продуктов и кокса ТО в подогретом состоянии приводят в контакт с твердым размельченным, подогретым катализатором (К) в соотношении 1,42—14,2 *кг* К на 100 *л* сырья и с ⩾5-кратным колвом к весу К относительно крупными подогретыми, каталитически инертными твердыми частицами (ТЧ), которые легко могут быть отделены от К. Газообразный поток пропускают в зоне контактирования через слой К и ТЧ, находящихся в псевдоожиженном состоянии, при таких скоростях, чтобы К полностью отделялся после контактирования в течение 2—10 сек. Все или часть ТЧ выводят из зоны, подогревают и возвращают обратно, благодаря чему в зоне поддерживается т-ра 427—650°. Н. Кельцев

16727 П. Регенерация тепла и разделение продуктов в процессе каталитического реформинга. Ханна (Catalytic reforming heat recovery and product separation. Hannah Joe C.) [The Fluor Corp. Ltd]. Пат. США 2711385, 21.06.55

В процессе каталитич. реформинга бензинолигроиновой фракции с пределами кипения 38—232°, проводимом на стационарном катализаторе, для быстрого торможения р-ции и передачи тепла горячих продуктов р-ции фракционирующему оборудованию, осуществляется непрерывная циркуляция потока более высококипящего нефтепродукта, богатого ароматич. углеводородами, с пределами кипения 260—540°, поступающего извне. Пары реформированного продукта с увлеченными частицами катализатора поступают в нижнюю часть зоны быстрого торможения (квенчинг), где отдают свое тепло при непосредственном контакте циркулирующему высококипящему продукту, после чего последний проходит через ряд теплообменных аппаратов, число которых в схеме ⩾2, между ⩾ 3 ректификационными колоннами. Зона квенчинга состоит из верхней и нижней секций. Через верхнюю секцию циркулирует основная часть потока высококипящего нефтепродукта, а другая часть (~20%) пропускается через нижнюю секцию с целью захвата и удаления частиц катализатора. И. Шебло

16728 П. Реформинг парафинистых лигроиновых фракций в присутствии лития, кальция, бария или стронция. Мейер (Reforming paraffinic naphthas employing lithium, calcium, barium, or strontium, Mayer Ivan), [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2728712, 27.12.55

В процессе непрерывного реформинга легких лигроиновых фракций прямой гонки, основную часть которых составляют алканы C_6—C_8, сырье, обезвоженное фракционной дистилляцией или хим. реагентом до содержания воды ⩽0,0005 вес. %, пропускают через изолированную реакционную зону (РЗ) при 427—510° и давл. 0—0,35 *ати*; в РЗ находится расплавленный металл (М), в основном литий (напр., 80—90 вес. % Li и 20—10 вес. % Ca), вызывающий дегидрогенизацию алканов с образованием LiH по р-ции $C_6H_{14} + 2Li \rightarrow C_6H_{12} +$

+2LiH. Пары дегидрированного продукта вместе с частью М, содержащего образовавшийся LiH, выводятся из РЗ и поступают в зону сепарации (ЗС), в которой поддерживается т-ра 704—1093° и давл. ≤0,14 *ати*. Здесь происходит разложение LiH, выделяющийся H_2 выводится из ЗС, а регенерированный М возвращается в РЗ. В варианте процесса пары продукта, выходящие из РЗ, охлаждают до т-ры конденсации орошением холодной инертной жидкостью (напр., частью ранее сконденсированных паров лигроина), причем жидкая фаза содержит Li, который возвращают в РЗ. Водород, выходящий из ЗС, пропускают в зону, орошаемую маслом (напр., тяжелым лигроином), для охлаждения, при этом отделяется Li. Для получения металлич. Li из LiH смесь, содержащую 15 вес. % LiH в Li при т-ре выше т-ры плавления, вводят в зону разложения, где нагревают до 815—1093° под давлением не выше атмосферного, в результате чего LiH разлагается на Li и H_2. В ЗС отделяют H_2 от жидкого чистого Li. Н. Кельцев

16729 П. Процесс одновременного снижения содержания олефинов и повышения октанового числа лигроиновых фракций, содержащих олефины. Герхольд (Process for the simultaneous reduction in olefin content and increase in octane number of olefinic naphtha fractions. Gerhold Clarence G.) [Universal Oil Products Co.]. Канад. пат. 507048, 2.11.54

Лигроиновые фракции, содержащие олефины, контактируют при 480—570° с огнестойким окисным катализатором (К) крекинга, поддерживаемым в тонкоизмельченном состоянии в виде плотной массы, содержащей ≥160 *кг* К в 1 $м^3$, при соотношении К и сырья 5 : 1—30 : 1 (по весу). Перед контактированием со следующей порцией сырья К регенерируют. Скорость потока углеводородного сырья составляет 1—8 ч. на 1 ч. К (по весу) в час, что предотвращает сверхкрекинг, дающий избыточное газообразование. Поток лигроина можно подавать при т-ре ниже т-ры процесса, смешивать с нагретым К, за счет чего достигать требуемой т-ры. Обработанный лигроин извлекают, а К направляют на регенерацию путем выжигания горючих частиц O_2-содержащим газом. Регенерированный горячий К возвращают в процесс при такой т-ре и скорости, чтобы обеспечить достаточное кол-во тепла для достижения т-ры процесса и требуемого соотношения К и сырья. Каталитич. обработке можно подвергать лигроиновые фракции (содержащие олефины), полученные некаталитич. переработкой углеводородного сырья, в присутствии катализатора крекинга, приготовленного осаждением гидрата окиси Si и гидрата окиси Al.

З. Саблина

16730 П. Способ превращения или очистки высококипящих углеводородов. Фюнер, Фре (Verfahren zur Umwandlung oder Faffinierung von hohersiedenden Kohlenwasserstoffen. Füner Wilhelm von, Free Gerhard) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 934784, 3.11.55

Углеводородные фракции с т. кип. 180—380° обрабатывают в присутствии H_2 при 300—550° и давл. 2—300 *ат*, применяя катализатор (К), состоящий из 70% Fe_2O_3, 15—40% SiO_2, 10—20% Al_2O_3. К получают смешением водн. р-ров солей Fe и Al и добавлением р-ра жидкого стекла с последующим осаждением окислов щел. агентом (напр., NH_4OH), высушиванием и прокаливанием осадка при 300°. К можно активировать галоидоводородом (напр., HF), он может содержать небольшие кол-ва окислов металлов V—VIII групп периодической системы. Пример: 2 *кг* $FeCl_3$, 1,7 *кг* Al-сульфата (содержание Al_2O_3 18%) и 0,6 *л* конц. HCl растворяют в 12 *л* H_2O. К р-ру медленно при размешивании добавляют 15 *л* разбавленного р-ра жидкого стекла (содержащего 0,7 *кг* SiO_2); смесь при 90—95° осаждают 25%-ным NH_4OH при pH 7,5. Осаждение заканчивается через 2—3 часа. Осадок промывают H_2O, высушивают при 80—100° и прокаливают 24 часа при 400°. Состав готового К: 50% Fe_2O_3, 15% Al_2O_3, 35% SiO_2. Насыпной вес 400 *г/л*. Фракция аравийской нефти, кипящая в пределах 220—360° (d^{20} 0,835) при пропускании со скоростью 0,5 *г* на 1 *л* К в 1 час при 420°, давл. 100 *ат* и кол-ве H_2 1000 *л* на 1 *кг* сырья дает выход 100 об. % жидких продуктов, содержащих 46 вес. % бензина с концом кипения 190°, уд. в. 0,772 и октановым числом 73. К можно регенерировать воздухом и восстанавливать H_2. В. Щекин

16731 П. Стабилизированное тяжелое жидкое топливо. Рудел, Роджерс (Stabilized hydrocarbon fuel oil. Rundel Harry W., Rogers Dilworth T.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 514418, 5.07.55

Тяжелое углеводородное топливо, содержащее крекинг-компоненты, стабилизируется против осадкообразования добавлением <0,05 вес. % двухкомпонентной присадки, состоящей из лецитина и растворимого в топливе смолообразного полимера (продукта автоконденсации) алкилоксибензиламина, алкильная группа которого содержит 2—22 (предпочтительно 8) атомов С. Присадка составлена в соотношении ~10 вес. ч. лецитина на 6—20 ч. полимера. И. Рожков

16732 П. Обработка нафтеновых кислот. Милс (Treatment of naphthenic acids. Mills Ivor W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2723289, 8.11.55

Патентуется метод разделения нафтеновых к-т на ряд фракций путем контактирования с твердым неорганич. адсорбентом, адсорбирующим к-ты, после чего производят десорбцию органич. агентом с индексом адсорбции 0,50. Первая десорбированная фракция содержит относительно более слабо адсорбируемые нафтеновые к-ты. При повторной десорбции тем же агентом получают не менее одной дополнительной фракции, содержащей сравнительно более сильно адсорбированные компоненты исходного сырья. Е. Покровская

16733 П. Очистка ацетилена. Миллиган (Purification of acetylenes. Milligan Thomas J.) [E. I. du Pont de Nomours and Co.]. Пат. США 2714940, 9.08.55

Способ выделения C_2H_2 из сырого газа, полученного пиролизом углеводородов, состоит из операций: контактирования этого газа с диметилформамидом (I), взятым в кол-ве достаточном для удаления диацетилена, но недостаточном для улавливания заметных кол-в ацетилена; вторичного контактирования газа с новой порцией I в кол-ве, достаточном для абсорбирования всего C_2H_2; селективной отгонки этилена или CO_2 из этого второго кол-ва I; выделения оставшегося абсорбированного газа из I и контактирования выделенного газа с третьей порцией I, взятой в кол-ве, достаточном для абсорбирования всего метилацетилена, и, наконец, удаления выходящего из третьей порции I целевого продукта C_2H_2. Дана схема процесса. Г. Марголина

16734 П. Очистка нафтеновых кислот. Джолли (Refining naphthenic acids. Jolly Samuel E.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2720539, 11.10.55

Для очистки нафтеновых к-т, полученных из нефти, их контактируют с сульфаминовой к-той при т-ре ≥75°. Е. Покровская

16735 П. Стабилизация тяжелого жидкого топлива. Рудел, Роджерс (Hydrocarbon oil stabilizer. Rudel Harry W., Rogers Dilworth T.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 514417, 5.07.55

Предложена присадка, задерживающая осадкообразование в тяжелых углеводородных топливах, содер-

жащих крекинг-компоненты; при наличии в топливе ~10% крекинг-компонентов присадка добавляется в кол-ве 0,05 вес. %. Она представляет собой комбинацию двух компонентов — лецитина с нейтр. или основными щел. и щел.-зем. металлич. солями алкилфенолсульфидов (моно- и ди-) или продуктов р-ции их с сернистым фосфором; алкильная группа присадки содержит 5—22 (8—18) атомов С. На 10 ч. лецитина приходится 4—16 вес. ч. второго компонента. Последний может представлять собой Ва-изооктилфенолсульфид.
И. Рожков

16736 П. **Процесс очистки кислых нефтяных дистиллатов** (Sweetning process for sour hydrocar distillates of petroleum origin) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 739912, 2.11.55

Нефтяные дистиллаты очищают от меркаптанов обработкой $CuCl_2$ (I) для превращения меркаптанов в дисульфиды. В зону очистки вводят безводный HCl непрерывно или периодически в кол-ве, достаточном для превращения CuCl в I. В примере крекинг-фракцию, кипящую в пределах выкипания бензина, сначала промывают водн. р-ром NaOH для удаления H_2S, фенолов и меркаптанов с низким мол. весом, а затем водой, после чего высушивают и в подогретом состоянии направляют в зону очистки, где находится паста из глины и I. Сюда же подается HCl. Для того чтобы способствовать превращению CuCl в I в крекинг-фракцию перед подачей в зону очистки вводят O_2, а в зону очистки вводят HCl. После очистки бензин отделяют от смеси глины с I отстаиванием и промывают водой. Отделенную пасту из глины и I возвращают в процесс.
М. Энглин

16737 П. **Процесс переработки нефтяного дистиллата** (Petroleum oil refining process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719003, 24.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 63 (англ.)]

Нефтяной дистиллат перегоняют для получения остаточной и ряда более легких фракций, из которых, по крайней мере, одну подвергают конверсионной обработке. Остаточную фракцию пропускают чзрез ректификационную колонну, куда подают ряд углеводородных струй (УС) ниже ввода остаточной фракции для отпаривания последней. Из ректификационной колонны получают фракции желаемых продуктов, причем УС, подаваемые в колонну, представляют один общий поток от конверсионной обработки более легких фракций.
З. Векслер

16738 П. **Процесс гидроформинга в псевдоожиженном слое** (Fluidized hydroforming process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 732825, 29.06.55

При гидроформинге лигроиновых фракций с псевдоожиженным слоем катализатора (К) обработанный К непрерывно выводят из зоны р-ции в регенератор, где К регенерируют при окислении, а затем перед возвратом в зону р-ции подают в зону отпаривания в верхней части реактора, куда противотоком поднимаются газы для отпаривания и восстановления (напр., газы рециркуляции), где происходит дополнительное активирование частиц К. Степень регенерации К определяется интенсивностью и продолжительностью (5—20 сек.) обработки его в зоне отпаривания. При этой обработке К т-ра повышается на 27°. Активированный К поступает в зону р-ции, отдавая тепло в зону гидроформинга. В качестве К рекомендуется применять металлы VI группы периодической системы, особенно Мо. Приведена схема процесса.
М. Энглин

16739 П. **Процесс гидроформинга** (Hydroforming process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 731075, 1.06.55

Для улучшения процесса ароматизации нафтеновой нефти необходимо: применять в зоне конверсии псевдоожиженный тонкоизмельченный катализатор (К) гидроформинга, одновременно пропуская через него снизу вверх нагретые пары лигроина и H_2-содержащего газа со скоростью, достаточной для поддержания К в псевдоожиженном состоянии и препятствующей смешению верхних и нижних слоев К, благодаря чему сохраняется разность т-р в верхних и нижних слоях К (в реакторе устанавливается решетка, способствующая несмешиванию слоев К); поддерживать в зоне конверсии условия гидроформинга (т-ру, давление и продолжительность контакта); в верхних слоях К поддерживать т-ру выше, чем в нижних; извлекать продукты гидроформинга из зоны конверсии. Вследствие разности т-р в слоях К, изомеризация происходит в его нижних слоях при т-ре ниже средней т-ры гидроформинга, а дегидрогенизация протекает в его верхних слоях без чрезмерного образования газа при т-ре выше средней т-ры гидроформинга. Нефтяное сырье с т. кип. 108—167°, содержащее 47,5% парафиновых и 44% нафтеновых углеводородов, подается в реактор, куда поступает также H_2-содержащий газ, скорость подачи сырья 0,09—0,3 *м/сек*, давление в реакторе 7—35 *ат*. В верхних слоях К поддерживают т-ру 468—538°, а в нижних 454—510°, разность т-р составляет 14—28° или более. В качестве К можно применять окислы или сульфиды металлов IV—VIII групп периодической системы, напр. окислы Мо и Cr, или сульфиды Ni и W, нанесенные на термостойкую Al_2O_3, содержащую SiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3 или алюминат цинка. В описываемом процессе катализатор регенерируют.
М. Энглин

16740 П. **Каталитическое превращение углеводородов. Сиг, Уэлман** (Catalytic conversions of hydrocarbons. Sieg Robert P., Wellman Homer B.) [California Research Corp.]. Пат. США 2706741, 19.04.55 (англ.)

Процесс дегидрирования углеводородов отличается тем, что сырье, состоящее из углеводородов C_2— C_8, контактируют при 370—675° с окисным катализатором. Катализатор содержит Al_2O_3 или смесь Al_2O_3 с $SiO_2 \leqslant 77\%$, окиси бериллия $\geqslant 8\%$ и ~15—20% окислов металлов, выбранных из VI группы периодической системы, осажденных из водн. р-ров. Приведен график, показывающий относительную эффективность окислов.
З. Саблина

16741 П. **Коксование и каталитический крекинг углеводородов** (Coking and catalytic cracking of hydrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 710144, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14177 (англ.)]

Углеводородную фракцию превращают в более легкие продукты контактированием сырья с плотными псевдоожиженными инертными частицами при т-ре $\geqslant 427°$. Твердые частицы, включающие кокс, а также углеводородные продукты, удаляют из зоны коксования. Углеводородные продукты из 2-й зоны подвергают крекингу путем контакта с плотной псевдоожиженной массой катализатора (К) при т-ре $\geqslant 427°$. К, загрязненный коксом, удаляют из зоны крекинга и регенерируют выжиганием кокса с продувкой воздухом при т-ре >538°, при этом кокс удаляется, а К нагревается. Часть нагретого К возвращают в зону крекинга в качестве теплоносителя, а оставшийся подогретый К используют для нагрева твердых частиц в зоне коксования.
З. Саблина

16742 П. **Реформинг** (Reforming) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 165322, 6.11.55

Смесь парафиновых и нафтеновых углеводородов, кипящих ниже 220°, пропускают через зону реформинга в присутствии H_2 и катализатора, содержащего Pt или Pd на кислом носителе при давлении и т-ре, которые обеспечивают р-цию гидрокрекинга парафиновых и дегидрирования нафтеновых углеводородов; в зону

реформинга вводят воду, регулируя ее кол-во так, чтобы контролировать р-цию гидрокрекинга.

З. Векслер

16743 П. Каталитическая конверсия углеводородов с отпариванием частиц отравленного катализатора. Белчец (Catalytic conversion of hydrocarbons with the stripping of the fouled catalyst particles. Belchetz Arnold) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2731398, 17.01.56

В процессе каталитич. конверсии углеводороды в газообразном состоянии вместе с регенерированным твердым пылевидным катализатором (К) непрерывно циркулируют в закрытой системе. Поток углеводородов, непрерывно поступающий в нижнюю часть зоны р-ции, направляется вверх, причем образуется суспензия К в реагирующих газах. Затем К отделяют от реагирующих газов и непрерывно выводят из системы. Отделенный К вводят в зону отпаривания сверху, а поток газа подают в нижнюю часть зоны отпаривания. Из нижней части зоны отпаривания выгружают К и направляют в зону регенерации, а затем возвращают в цикл. См. патенты США 1577534, 1836301, 1863803, 2079158, 2231424, 2273075, 2302209, 2305569, 2353495 и 2403375.

М. Энглин

16744 П. Получение алкилфенолов из бензина. Джонстон (Preparation of alkyl phenols from gasoline. Johnstone Warren W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2676192, 20.04.54

Бензин, содержащий фенольные в-ва, обрабатывают р-ром гидроокиси щел. металла, и фенолы, извлеченные из бензина, переходят в р-р, который приводят в контакт с углеводородным газом, содержащим кислотные компоненты и олефины, при давлении, достаточном для удержания этих газов в жидкой фазе. В процессе такой обработки фенолы переходят из щел. р-ра в жидкую фазу газа, и эти сжиженные газы, содержащие фенолы и олефины, подвергают р-ции с образованием алкилированных фенолов и полимеров. З. Саблина

16745 П. Деалкилирование алкилароматических углеводородов (Dealkylation of alkylated aromatic hydrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 712440, 21.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2062 (англ.)]

Алкилароматический углеводород приводят в контакт с водородом (1—5 атомов H на атом C в алкильной группе) в присутствии деалкилирующего катализатора и в отсутствие Fe и механич. примесей. Т-ра р-ции 593—982°, давл. 13,6—68 *ати*. Р-ция лучше протекает в псевдоожиженном слое песка, который поглощает выделяющееся тепло. Сырье состоит главным образом из алкилароматич. углеводородов от C_7 до C_{11}, напр. толуола, *о*-, *м*- и *n*-ксилола, этил- и пропилбензола и может содержать также нафтеновые и парафиновые углеводороды. Можно получать бензол, толуол или ароматич. углеводороды C_8. Наилучшее время контакта 5—35 сек.

З. Саблина

16746 П. Обработка нефти. Портер, Норткотт (Treatment of crude petroleum. Porter F. W. B., Northcott R. P.) (Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 710342, 9.06.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 95 (англ.)]

Процесс обессеривания нефти отличается тем, что нефть в смеси с H_2 приводят в контакт с катализатором, состоящим из окислов молибдена и кобальта на носителе, при 400—454° и 34—102 *ат*. Между т-рой и давлением выбирают такое соотношение, чтобы существенно ограничить разложение нефти. Органически связанная сера, присутствующая в нефти, превращается в H_2S; H_2 и H_2S отделяют от нефти, и H_2 возвращают в зону р-ции.

З. Саблина

16747 П. Обработка углеводородного сырья. Энгел, Хог (Treatment of hydrocarbon oils. Engel Willem Frederik, Hoog Han) [Shell Development Co.]. Пат. США 2697683; 21.12.54

Сернистое углеводородное сырье ненасыщ. характера обрабатывают под давл. ⩾10 *атм* и 350—500° в присутствии газа, богатого H_2, и окисного молибденового катализатора на носителе Al_2O_3. Носитель предварительно обрабатывают сильной минер. к-той в течение ⩾16 час. при т-ре ~90° и пропитывают 4—8% Mo, ~12% Co и 2,5—25% K (все, считая на Mo), затем прокаливают в присутствии кислорода при т-ре ~700—800° в течение 2—40 час.

З. Саблина

16748 П. Обессеривание нефтяных фракций при помощи реакции переноса водорода (Desulphurization of organic compounds by hydrogen transfer reaction) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 736678, 14.09.55

Для обессеривания нефтяные фракции, напр. лигроин, смешивают с нафтеновыми углеводородами (циклогексаном, метилциклогексаном), и смесь нагревают при 400—510° и давл. 1—100 *атм* в паровой фазе в присутствии активированного угля без подачи H_2 извне. Процесс может идти в присутствии водородприсоединяющих соединений, напр., 2-бутена. Активированный уголь может быть получен из лигнита, нефти, кокса, коксующегося угля и др. и реактивирован паром, N_2 или отходящими газами при 732—871° или выжиганием отложений. Процесс обессеривания может быть периодическим или непрерывным с применением стационарного, подвижного или псевдоожиженного катализатора. В процессе можно применять разбавитель.

А. Равикович

16749 П. Удаление сернистых соединений из нефтяных фракций. Томас (Removal of sulphur compounds from oil fractions of mineral oil origin. Thomas W. L.) [Anglo-Iranian Oil Co.]. Англ. пат. 722252, 19.01.55

Нефтяные фракции разного происхождения обессеривают экстракционной разгонкой (ЭР) в присутствии селективного полярного р-рителя, предварительно добавив к фракции углеводород. При ЭР фракцию с пониженным содержанием серы отбирают в верхнем погоне, оставляя в остатке селективный р-ритель, сернистые соединения и добавленный углеводород. В исходном сырье должны преобладать парафиновые, нафтеновые моно- и полиолефиновые углеводороды. Порядок чувствительности углеводородов к экстракции следующий: 1) ароматич., 2) полиолефиновые, 3) моноолефиновые, 4) нафтеновые, 5) парафиновые. Следовательно, добавляемые углеводороды должны быть ароматич. как наиболее чувствительные к ЭР. Можно применять смесь ароматич. углеводородов, кипящих на ~20° выше конца кипения сырья и на 20° ниже т-ры кипения селективного р-рителя. Из остатка ЭР сернистые соединения отбирают сверху колонны, смесь ароматич. углеводородов и селективного р-рителя возвращают на ЭР. Можно ароматич. углеводороды отобрать, как промежуточную фракцию и возвращать отдельно селективный р-ритель и ароматич. углеводороды. По другому варианту добавляемые ароматич. углеводороды имеют т-ру кипения на 20° выше т-ры кипения селективного р-рителя, в этом случае, как промежуточную фракцию, отбирают селективный р-ритель. Сырьем может быть также фракция крекинга или фракция, полученная из горючих сланцев, содержащая олефины или диолифины, не выше C_5, тогда допустимо добавление любого ароматич. углеводорода. Если присутствуют гексены, то можно добавить толуол, а в случае присутствия гептенов — ксилолы и т. д. Соответствующими селективными р-рителями являются фенол, крезолы, фурфурол, анилин и ацетон. З. Векслер

16750 П. Способ выделения нормальных газообразных олефинов из смесей с газообразными парафи-

нами (Verfahren zur Trenning normal gasförmiger Olefinkohlenwasserstoffe aus Gemischen mit gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 895449, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4694 (нем.)]

Выделение газообразных олефинов из их смесей с газообразными парафиновыми углеводородами, напр. этилена с пропаном, производится путем селективной адсорбции нефтяным коксом, полученным прокаливанием кислого нефтяного гудрона и активированного обработкой N_2 при 870—985°. Е. Покровская

16751 П. Разделение красных сульфокислот по их молекулярному весу. Тайтус, Уанкат (Separation of mahogany acids according to molecular weight. Titus Eston Y., Wanket Charles) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2720537, 11.10.55

Патентуется способ выделения более ценных продуктов из смеси сырых красных сульфокислот и углеводородов. Смесь контактируют с твердым адсорбентом, поглощающим все сульфокислоты, после чего адсорбент промывают О-содержащим органич. р-рителем, имеющим ⩽5 атомов С в молекуле. Этим путем из адсорбента вытесняют порцию растворимых в органич. р-рителе красных сульфокислот. Е. Покровская

16752 П. Способ и приспособление для осветления смазочно-охлаждающих материалов. Бут, Мораш (Verfahren und Vorrichtung zur Klärung von schmierenden Kühlmitteln. Booth Robert Ben, Morash Norman) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 910572, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 996 (нем.)]

Осветление производится путем отстаивания легко отделяющихся твердых частиц с последующей продувкой воздуха в присутствии пенообразователя. Пена, содержащая загрязнения, отделяется, а полученная жидкость обрабатывается новыми порциями смазочно-охлаждающего материала и пенообразователя. В качестве пенообразователя для очистки несмешивающихся с водой масел употребляют воду, для водн. охлаждающего материала — спирт, масло, жирносмоляные к-ты или сульфированные углеводороды. Н. Фрумкина

16753 П. Производство очищенного парафина. Перри, Золлер, Бейлли (Manufacture of refined wax. Perry Stephen F., Zoeller Herman J., Bailly Randolph M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723942, 15.11.55

Процесс получения стабильного очищ. парафина заключается в смешении расплавленного чешуйчатого парафина, содержащего 1—5 об. % масла, с небольшим кол-вом (1—25 об.%, считая на парафин) дистиллатов с концом кипения ниже начала кипения очищаемого парафина на 56°. После отверждения и потения получают парафин с меньшим содержанием масла (>0,2 об.% масла). Затем парафин перегоняют для полного удаления низкокипящего масла. З. Векслер

16754 П. Способ выделения высокоплавких синтетических парафинов. Шюллер (Verfahren zur Trennung hochschmelzender synthetischer Paraffine. Schüller Günther) [Chemische Werke Bergkamen A.-G.]. Пат. ФРГ 934661, 3.11.55.

Для выделения высокоплавких парафинов из синтетич. парафинов, полученных из CO и H_2, сырье в мелко измельченном виде обрабатывают органич. р-рителями, а именно ступенчатой экстракции легким бензином с пределами кипения 40—80°. Е. Покровская

16755 П. Добавки к асфальтам. Микешка (Blending agents for asphalts. Mikeska Louis A.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 510215, 15.02.55

Дорожный асфальт содержит битуминозный материал, минер. агрегат и 0,1—1,0% аминоалкиламида карбоновой к-ты, имеющего общую ф-лу RCONR′R″-NHR′, где R — насыщ. или ненасыщ. алкилрадикал с 10—23 атомами С; R′— H или алкилгруппа, R″— алкилгруппа с 2—6 атомами С. В качестве примера указан аминоэтиламид карбоновой к-ты, а именно аминоэтиламид стеариновой к-ты. И. Руденская

16756 П. Способ улучшения эмульгирующей способности битума и других битуминозных вяжущих материалов. Топен (Procédé d'amélioration des propriétés émulsifiantes des liants hydrocarbones et bitumes difficiliment ou non dispersables, et produits en résultant. Taupin Pierre) [Standard Francaise des Pétroles]. Франц. пат. 1030515, 15.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3539 (нем.)]

Эмульгирующую способность битума и других битуминозных вяжущих материалов улучшают добавлением остатков от разгонки таллового масла (I). Пример. К нейтр. битуму с пенетрацией 188 при 25° добавляют 3% I с т-рой размягчения по методу кольцо и шар 32,8° и числом омыления 42,6 *мг* NaOH на 1 *г*. При эмульгировании с применением 0,52%-ного р-ра NaOH достигают величины частиц 2,5 μ. Б. Энглин

16757 П. Сажа (Carbon black) [Godfrey L. Cabot, Inc.], Австрал. пат. 166394, 12.01.56

Патентуется способ получения сажи из жидких углеводородов, предусматривающий: аксиальный ввод сырья в цилиндрич. реакционную зону, диаметр которой вдвое больше длины; ввод в ту же зону через ряд отверстий, расположенных по окружности, без контакта с потоком углеводородов, горючего газа; ввод в ту же зону по периферии завихренного потока воздуха в кол-ве, превышающем теоретически необходимое для полного горения горючего газа, но недостаточном для сгорания всех углеводородов; сжигание горючего газа и части углеводородов в условиях турбулентности потока с образованием сажи и отходящих газов, после чего саже-газовая смесь проходит вторую цилиндрич. реакционную зону, диаметр которой меньше кольца отверстий для ввода горючего газа, а длина больше длины первой зоны; затем производится охлаждение газов и улавливание сажи. М. Робин

16758 П. Газовые смеси, содержащие ацетилен (Acetylene containing gas mixtures) [Lonza Electric and Chemical Works Ltd]. Австрал. пат. 166711, 9.02.56

Предлагается способ и аппаратура для получения газовых смесей, состоящих в основном из H_2 и C_2H_2, путем пропускания через слой жидких углеводородов прерывистых электрич. разрядов между вращающимися роликообразными электродами (погруженными в углеводородный слой), из которых по крайней мере один может приближаться и удаляться от другого или других электродов. Н. Лапидес

16759 П. Способ получения раствора ацетилена, безопасного при хранении и употреблении (Verfahren zur Herstellung von gelöstem, handhabung-und lagerungssicherem Acetylen) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Австр. пат. 178685, 10.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3249 (нем.)]

Газообразный C_2H_2 при т-ре ниже —80° пропускают через такие р-рители, как спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, ацетаты, углеводороды, эфиры и им подобные; можно также применять смесь CO_2 с альдегидами и галоидированным углеводородом. Р-р взрывобезопасен и спокойно сгорает в чашке. Б. Энглин

16760 П. Топливо (Fuel) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 164565, 25.08.55

Топливо состоит из бензина, содержащего Pb-органич. антидетонационную присадку и 0,3—3 от теореотич. кол-ва по отношению к указанной присадке маслорастворимого, не содержащего галоида органич. соеди-

нения, имеющего $\geqslant 1$ неароматич., ненасыщ. связь, по которой может идти р-ция с Br; это соединение имеет упругость пара <1 *ат* при нормальной конечной т-ре кипения взятого бензина. В. Шер

16761 П. Композиция топлива. Карон, Уис, Гленденнинг (Fuel oil composition. Caron John B. R., Wies Calmy, Glendenning Everett B.) [Shell Developmnet Co.]. Канад. пат. 510014, 8.02.55

Патентуется концентрат, препятствующий осмолению углеводородного дистиллатного топлива из крекинг-продуктов или смеси крекинг-продуктов и топлив прямой гонки, содержащего незначительные кол-ва влаги и склонного к осмолению. Концентрат состоит из 10—20 (точнее 15) вес. % растворимой в масле Na-соли, растворимой в масле нефтяной сульфокислоты с мол. в. 475—650, полученной из фракции с вязкостью при 37,8°>87,5 *ccm*, выделенной из нефтей нафтенового основания, 10 вес.% Ba-соли алкил-фенолдисульфида или других оксиароматических соединений и 75 вес. % смеси 1 : 1 легкого газойля (из процесса каталитич. крекинга) и очищ. к-той газойля прямой гонки. Кол-во Na-соли сульфокислоты на все топливо должно составлять 0,0025—0,01%. Е. Покровская

16762 П. Способ каталитического восстановления двуокиси углерода. Кёлбель, Аккерман (Procédé de réduction de l'anhydride carbonique. Kölbel H., Ackermann P.) [Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen]. Франц. пат. 1046754, 9.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6433 (нем.)]

Предлагается способ каталитич. восстановления CO_2 посредством H_2 с образованием высших алифатич. углеводородов или высокомолекулярных кислородсодержащих алифатич. соединений. В качестве катализаторов применяются известные катализаторы для гидрирования CO, относящиеся к VIII группе периодической системы. Напр., используют синтез-газ, содержащий 0,2—1,5 объема CO_2 на 1 объем H_2, причем синтез проводится при 10—20 *ат* и 150—380°. Б. Энглин

16763 П. Пусковое топливо для дизеля. Янг (Diesel starting fluid. Young Hobert D.) [Sinclair Refining Co.]. Канад. пат. 510557, 1.03.55

Пусковое топливо для моторов с воспламенением от сжатия состоит из 15—50 об. % диэтилового эфира и 85—50% легкой нефтяной фракции, кипящей в интервале т-р 38—177° и содержащей главным образом парафины нормального строения. Нефтяная фракция имеет низкую т-ру застывания, кипит в узких пределах и представляет собой названные углеводороды с 7,8, 9 или 10 атомами С (напр., *н*-гептан). М. Щекина

16764 П. Остаточные нефтяные топлива (Residual fuel oils) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 735232, 17.08.55

Остаточные топлива, содержащие растворимые в них соединения Mg, получают из содержащих V сырых нефтей добавлением небольшого кол-ва металлич. Mg или MgO, $Mg(OH)_2$ или $MgCO_3$ и последующей перегонкой. Растворимое в нефти соединение реагирует с V, образуя Mg-соль ортованадиевой к-ты. Можно применять сырую нефть, богатую нафтеновыми или фенольными составляющими. Полученное топливо пригодно для газовых турбин. И. Руденская

16765 П. Котельное топливо (Heizölmischung) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 928727, 10.06.55

Предложено котельное топливо из сернистых нефтей, содержащее присадку (П) в кол-ве 0,5—8 вес. %, преимущественно, 1—2%. П представляет собой шламовые остатки, содержащие мелкодисперсный катализатор и являющиеся отходом при фракционировании продуктов каталитич. крекинга с псевдоожиженным катализатором. Рекомендуется также добавлять мыла, напр. нафтенаты, стеараты и пальмитаты Al, Zn, Sn. Последние обеспечивают стабильность суспензии шлама в топливе, что особенно важно при хранении. Применение П понижает коррозию котельных поверхностей нагрева топочными газами. Переоборудования топливной системы котельной не требуется. Несколько повышенный износ форсунок компенсируется меньшей коррозией аппаратуры. Н. Щеголев

16766 П. Стабилизация цвета топливной смеси (Werkwijze ter beréiding van eentegen verkleuring gestabiliseerde stookolie) [N. V de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 75668, 16.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 9, 6594 (англ.)]

Изменение цвета топливной смеси, состоящей из 10—40% крекинг-фракции и 90—60% прямогонного топлива, предотвращают введением небольшого кол-ва растворимого в топливе и водонерастворимого амина, имеющего $\geqslant 1$ неароматич. углеводородного радикала, напр., третичного амина как $(C_2H_5)_3N$, $(C_3H_7)_3N$ или дибутилфениламин, а также $(C_4H_9)_3N$, триоктиламин, моно- или дибутилоктадециламин или фенилбутиламин. Конц-ния аминов составляет 0,001—1%, предпочтительно 0,003—0,06% по весу. Стабилизаторы цвета применяют вместе с моющими присадками и в-вами, предупреждающими образование мути. И. Руденская

16767 П. Смазочные масла (Lubricating oils) [Esso A.-G.]. Англ. пат. 735777, 31.08.55

Смазочная композиция для добавления к бензину, применяемому в качестве топлива в двухтактных двигателях, состоит из минер. смазочного масла, 1—5 вес. % ланолина и 1,5 вес % жирной к-ты $C_{10}—C_{20}$ или сложного эфира такой к-ты и одноатомного спирта $C_1—C_5$, напр., изопропилового. Композиция может также содержать антиокислитель такой, как дифениламин, дициклогексиламин, нафтиламин, фенилэтаноламин, монометиланилин или диметиланилин. Ланолин сообщает композиции способность абсорбировать водн. кислые в-ва, образующиеся при сгорании топлива, жирная к-та или сложный эфир увеличивает адгезию смазочного масла к металлич. поверхностям деталей двигателя, уменьшая одновременно коррозию. Напр., смазочная композиция, состоящая из минер. смазочного масла, ланолина и смешанных изопропиловых эфиров жирных к-т $C_{10}—C_{20}$, выпускаемая под названием «Вистон В-12» с дифениламином или без него, добавляется к бензину с высоким содержанием серы. Г. Марголина

16768 П. Смазочные композиции (Lubricating compositions) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 201055, 29.03.56

Смазочная композиция состоит из смазочного масла и небольших кол-в растворимых в масле солей органич. к-т: циклич. строения, сульфо- и Р-содержащей кислот. И. Богданов

16769 П. Смазочные материалы. Хьюз (Lubricants. Hughes Everett C.) [The Standard Oil Co.]. Канад. пат. 514635, 12.07.55

Смазочная композиция состоит в основном из смазочного масла с добавкой продукта р-ции алифатич. или жирноароматич. кетона не ниже C_{12} с 0,1—2,0 молями P_2S_5 на 1 моль кетона или металлич. производного этого продукта. Продукт р-ции алифатич. кетона не ниже C_{12} с P_2S_5 вступает в р-цию с металлом I группы при 290° или продукт р-ции 1 моля жирноароматич. кетона не ниже C_{12} с 0,1—2,0 молями P_2S_5 взаимодействует при т-ре $\geqslant 205°$ с соединением металла, стоящего по электродвижущей силе выше Al. По другому варианту патента Ba-производное продукта р-ции дипальмитилкетона с 0,1—2,0 молями P_2S_5, содержащее 0,25—5,0 молей остатка Ba на 1 моль остатка P_2S_5, подвергают нагреванию при 205°. Е. Покровская

16770. П. Смешанное смазочное масло. Даймонд (Compounded lubricating oil. Diamond Hy-

m a n) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512994, 17.05.55

Предлагается не содержащая галоида смазочная композиция с повышенной устойчивостью к окислению на основе хорошо очищ. углеводородного минер. смазочного масла с антиокислительной присадкой — маслорастворимым органич. полисульфидом (напр., ароматич. ди- или полисульфидом) и добавленным к нему хорошо растворимым в масле алкилзамещ. многоядерным ароматич. углеводородом с конденсированными ядрами, имеющим удельную дисперсию 200—400 (напр., алкилнафталином или алкилантраценом).

М. Щекина

16771 П. Получение добавок для улучшения свойств смазочных масел и горючего для двигателей внутреннего сгорания (Verfahren zur Herstellung von Zusätzen zur Verbesserung von Mineralölen, insbesondere Schmiermitteln und Treibstoffen für Verbrennungskraftmaschinen) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 936647, 15.12.55

Предлагается продукты, полученные по патенту 934069 (РЖХим, 1956, 37100), подвергать обработке P и S, предпочтительно сернистым фосфором в кол-ве 5—25 (лучше 8—15) вес. % от исходного продукта.

Л. Андреев

16772 П. Синтетическая смазка (Synthetic lubricant) [California Research Corp.]. Англ. пат. 735091, 10.08.55

Смазочная композиция содержит синтетич. смазку, полученную сополимеризацией по крайней мере одного олефина с концевой двойной связью, содержащего 2—16 атомов С, с не менее чем одним винилалкилэфиром, имеющим 1—16 атомов С в алкиле, смешанную с маслом парафинового основания или очищ. маслом нафтенового основания, либо с синтетич. маслом таким, как алкилированный парафин или аналогичный алкилированный углеводород с высоким мол. весом, гидрированный углеводородный полимер, продукт конденсации хлорированного алкилуглеводорода с арильным компонентом, масло, полученное полимеризацией пропилена и (или) окиси этилена, масло, полученное этерификацией OH-групп в полимерах спиртоокисей, как ацетат инициированного 2-этилгексанолом полимера окиси пропилена, или высокомолекулярный сложный эфир, напр., ди(этилгексил) эфир себациновой к-ты. Композиции могут содержать присадки депрессорные, улучшающие маслянистость, для сверхвысоких давлений, антиокислительные, антикоррозионные, вязкостные, загустители, детергенты, как напр., феноляты многовалентных металлов или сульфонаты, моноолеат пентаэритрита или сорбита либо полиметакрилат-метакриламиды.

Г. Марголина

16773 П. Антивспениватели. Де-Кастро, Лайтхип, Гролл (Defoamer of various foamy systems. DeCastro Arthur, Lighthipe Charles R., Groll Thomas F., Jr) [Nopco Chemical Co.]. Канад. пат. 513513, 7.06.55

Жидкий антивспенивающий агент состоит из: 40—80 вес. % жидкого алифатич. углеводорода или 40—80 (55—65) вес. % нефтяной фракции с т. кип. ⩾65°; 10—30 (15—25) вес. % сложного эфира двухатомного спирта, представляющего собой этилен- или полиэтиленгликол и с мол. в. ⩽200 (напр., диэтиленгликоль), и алифатич. карбоновой к-ты (АКК) с 12—22 атомами С в цепи; 5—20 (8—15) вес. % эфира полиэтиленгликоля с мол. в. ⩾400 и АКК с 12—22 атомами С; 1—25 (3—10) вес. % жидкой композиции типа карбоновой к-ты (талловое масло, жидкое АКК с 6—22 атомами С и их смеси) и жидких смесей упомянутых АКК с твердыми карбоновыми к-тами C_6— C_{22}.

Г. Марголина

16774 П. Антиоксиданты (Antioxidants) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 728728, 27.04.55

6-алкокси и 6-бензилокси-2:2:4-триметил-1:2:3:4-тетрагидрохинолины добавляют к жирным маслам ненасыщ. характера (напр., растительным маслам, а также к нефтяным маслам и бензинам) для предохранения против действия тепла, света и воздуха. И. Рожков

16775 П. Присадка к смазочному маслу. Массельман (Lubricating oil additive. Musselman John M.) [The Standart Oil Co.]. Канад. пат. 508428, 21.12.54

В качестве продукта, диспергирующегося в смазочном масле и предупреждающего ухудшение его качества, патентуется продукт одновременной р-ции 5—60% сульфида фосфора (I) и 96—40% смеси (II), состоящей из 1 вес. ч. кислородсодержащего соединения (имеющего гидроксильный, карбонильный, эфирный или карбоксильный радикал) с т. кип. ⩾110° и 1—10 вес. ч. полиолефина, способного улучшить индекс вязкости масла. Р-ция между I и II ведется при 110—260°. Дается три варианта получения присадки, с использованием во всех случаях P_2S_5 и полиизобутилена со средним мол. в. ~10 000, но с различными кислородсодержащими соединениями: дегрой и соединениями типа простых и сложных эфиров. Присадка добавляется к минер. смазочному маслу в кол-ве 0,01—50 вес. %.

Е. Калайтан

16776 П. Присадка к смазочным маслам (Lubricating oil additive) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 720372, 15.12.54

Смазочная композиция состоит из смазочного масла и небольшого кол-ва, предпочтительно 0,5—20 вес. %, присадки, полученной взаимодействием при повышенной т-ре одного и более окислов щел.-зем. металлов, гидроокисей и алкоголятов (I) с ⩾1 алкилированным в ядре фенолом, нагреванием продукта р-ции с S и последующим взаимодействием сульфированного продукта при повышенной т-ре с одним или более из упомянутых компонентов I. Молярное отношение I к фенолу составляет от 0,55 : 1 до 1,1 : 1. Присадку добавляют в кол-ве 1—10 вес. %, при этом композиция может содержать также небольшое кол-во растворимого в масле сульфоната щел.-зем. металла, предпочтительно 0,5—20 (1—10) вес. %. К композиции может быть добавлено 3—15 вес. % высшего алифатич. спирта с 8—20 атомами С, напр. лаурилового, цетилового, стеарилового или выделенного из ланолина. К композиции могут добавляться антиокислители, обычно применяемые для моторных масел. Предварительная спецификация указывает применение присадки, получаемой при замене алкилированных фенолов тиофенолом.

Г. Марголина

16777 П. Присадки к смазочным маслам. Уиннинг, Роджерс (Zusatzmittel zu Schmierölen. Winning Carl, Rogers Dilworth T.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 935271, 17.11.55

Предлагается применение в качестве добавок к смазочным маслам продуктов р-ции ароматич. соединений с продуктами конденсации высших ненасыщ. углеводородов, напр. олефинов или их полимеров с галоидными S-соединениями (по пат. 934069, РЖХим, 1956, 37100). Добавки рекомендуется применять в кол-ве 1—15 вес. % (лучше 2—10 вес. %) и 0,1—2 вес. % от всей смазочной композиции в зависимости от качества масла и рабочих условий. Возможно применение присадок в виде их 25—75% (по весу) концентратов в смазочных маслах.

Л. Андреев

16778 П. Консистентные смазки. Колфенбак, О'Халлоран (Grease compositions. Kolfenback John J., O'Halloran Rosemary) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 516520, 13.09.55

Предложена консистентная смазка для сверхвысо-

ких давлений, содержащая в основном минер. смазочное масло, загущенное 5—20% (точнее 10%) щел.-зем. (напр., Sr-) соли нефтяной сульфокислоты (I) с мол. в. 300—600 (точнее 450), 2—6 вес.% (точнее 4%) щел.-зем. (напр., Ca-) соли алкилсульфокислоты с мол. в. 96—166 (напр., этансульфокислоты) и 2,5—7,5% щел.-зем. соли алифатич. карбоновой к-ты (II) C_1—C_4 (напр., ацетата Ca). По одному из вариантов патента берется 5—20% Sr-соли I и 10% Pb- или Ca-соли II не выше C_6 (или смеси, состоящей из 2,5—7,5% Ca-соли и 7,5—2,5% Pb-соли). В другом варианте патента смазка состоит из 80% минер. смазочного масла, 10% щел.-зем. соли I с мол. в. 450 и по 5% ацетата Ca и ацетата Pb.
Е. Покровская

16779 П. Литиевые консистентные смазки (Lithium greases) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 736921, 14.09.55

Консистентная смазка (КС), стабильная при высоких т-рах, состоит из смазочного масла, небольшого кол-ва Li-мыла алифатич. карбоновых к-т C_{12}—C_{24} и 0,06 вес.%, считая на КС, свободной LiOH. Смазочное масло может быть минер. или синтетич., в качестве мыла могут быть взяты Li-стеараты или Li-оксистеараты. КС может содержать дополнительные ингредиенты, придающие липкость, присадки вязкостные, антикоррозийные и для сверхвысоких давлений, ингибиторы окисления. Для приготовления КС стеариновая или оксистеариновая к-та может быть растворена в горячем масле, после чего добавляют LiOH в кол-ве, достаточном для нейтр-ции к-ты и обеспечивающем необходимый избыток LiOH; смесь дегидратируют при 140—160°, затем добавляют смазочное масло, КС расплавляют нагреванием до 205° и охлаждают. Охлажденная КС может быть гомогенизирована, но в случае КС из оксистеаратов желательно перемешивание расплавленной КС проводить в спец. мешалке и пропустить охлажденную КС через мельницу для КС. В примерах описываются КС, состоящие из минер. смазочного масла, Li-стеарата или Li-оксистеарата, LiOH и (или) Li-карбоната и фенилальфанафтиламина.
Г. Марголина

16780 П. Композиция консистентных смазок (Lubricating grease composition) [Standard Oil Development Co.]. Англ пат. 720673, 22.12.54

Консистентная смазка состоит из смазочного масла и металлич. мыла арилзамещ. жирной к-ты, арильная группа которой содержит свободный гидроксил, а неарильная имеет 10—30 атомов C. Арилзамещ. жирная к-та может быть получена взаимодействием жирной к-ты или сложного эфира или нитрила с фенолом. Из жирных к-т и сложных эфиров рекомендуются: ундециленовая, додециленовая, тетрадециленовая, гексадециленовая, гадолеиновая, эруковая, рицинолевая, линолевая, линоленовая, олеостеариновая, ликановая, арахидоновая и клюпанодоновая к-ты и олеаты глицерина. Из фенолов предложены: фенол, крезолы, α- и β-нафтолы, алкил- и арилнафтолы, резорцин, пирокатехин, пирогаллол. После р-ции с фенолом сложные эфиры и нитрилы гидролизуются в к-ты; в патенте указывается оксифенилстеариновая к-та. Металлич. мыло может быть щел. или щел.-зем., напр. Na- или Li-мыло. Смазочные масла могут быть минер. и синтетич., как напр. сложные эфиры двуосновных к-т с разветвленной цепью, напр. ди-2-этил-гексилсебацинат и смешанные сложные эфиры, образованные совместным взаимодействием гликоля или полигликоля и двуосновной к-ты и спирта. Рекомендуются ингредиенты такие, как мыла, напр. Li-стеарат и низкомолекулярные соли, напр. уксусной, фуранкарбоновой, акриловой, кротоновой и этоксипропионовой к-т. Даются примеры изготовления смазок. Г. Марголина

См. также: Происхожд. нефти 15170, 15174, 15175. Месторождения 15187. Оценка нефтеносности 15191. Хим. состав 15171; распред. V и Ni во фракциях нефтей. Исследование нефтей и нефтепродуктов 14575, 15878, 15895—15897, 15969. Катализаторы 14830, 16130, 16131, 16134. Окисление нефтепрод. 16782. Уровнемер. 17990. Техника безопасн. 18010, 18031. Защита от коррозии 17813

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

16781. Присоединение галоидопроизводных к олефинам при высоком давлении. Реакция четыреххлористого углерода с изобутиленом. Богомолова Н. Ф., Дубровай О. К., Тр. ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 176—179

Изучалось влияние давления и т-ры на скорость р-ции изобутилена (I) с CCl_4 и состав продуктов р-ции. В интервале давлений (200—1000 *ат*) выход основного продукта р-ции — $C_5H_8Cl_4$ (75—78% на взятый I) при соотношении I: $CCl_4 = 1:1$ почти не зависит от давления. При отношении $CCl_4 : I = 2{,}3$ получено 57% $C_5H_8Cl_4$ и 16% $C_9H_{16}Cl_4$. При давл. до 2000 *ат* оптимальной является т-ра 115—120°. При более высокой т-ре происходит разложение продуктов р-ции. При невысокой т-ре (100°) выход $C_5H_8Cl_4$ увеличивается с повышением давления от 600 до 3000 *ат*. При давлении порядка 3000 *ат* и т-ре $>100°$ характер продуктов резко меняется. Происходит отщепление HCl и полимеризация продуктов отщепления.
Б. Энглин

16782. О развитии промышленных методов окисления нефтяных углеводородов в жидкой фазе. Цысковский В. К. В сб.: Пробл. окисления углеводородов, М., Изд-во АН СССР, 1954, 177—183

Обзор работ, посвященных процессам и промышленным методам жидкофазного окисления нефтепродуктов для получения карбоновых к-т, оксикислот и их эфиров. Библ. 17 назв.
И. Шебло

16783. Получение хлоруксусной кислоты окислением этиленхлоргидрина. Сочилин Е. Г., Калужский А. А. (由氯乙醇氧化製備氯乙酸．索齊林 Е. Г., 卡魯日斯基 А. А.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 485—486 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 40753.

16784. Получение амида фторуксусной кислоты и фторацетата натрия. Филлипс (The preparation of fluoroacetamide and sodium fluoroacetate. Phillips M. A.), Industr. Chemist, 1954, 30, № 350, 122—124 (англ.)

Обзор методов получения, свойств и биологич. действия амида фторуксусной к-ты и Na-фторацетата.
Л. Герман

16785. Разделение смеси синтетических жирных аминов фракционной перегонкой. Фюрст, Шветлик (Die destillative Trennung synthetischer Fettamingemische. Fürst Hans, Schwetlick Klaus), Chem. Technik, 1956, 8, № 7, 417-418 (нем.)

Разработаны условия разделения технич. смесей C_{10}—C_{12}- и C_{12}—C_{14}-аминов, полученных из продуктов окисления парафина. Применялась насадочная колонна эффективностью 15 теоретич. тарелок, состоящая из двух царг длиною 50 *см* и внутренним диам. 25 *мм* каждая. Насадкой служили стальные спирали размером 3×3 *мм*. Приведены кривые разгонки при фракционировании указанных смесей и данные о составе этих смесей.
В. Красева

16786. Промышленное производство синильной кислоты по Андрусову. Кауттер, Лейтенбергер (Großtechnische Herstellung von Cyanwasserstoff nach Andrussow. Kautter C. T., Leiten-

berger W.), Chem.-Ingr-Techn., 1953, 25, № 12, 697—701 (нем.)

Описано произ-во HCN (I) по р-ции: $CH_4 + NH_3 + 1{,}5\ O_2 = HCN + 3H_2O + 114{,}9$ *ккал.* Газ из Рура с содержанием <27 об. % CH_4 (II) смешивается с водяным газом, который подвергают конверсии над никелевым катализатором по р-циям: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 48{,}8$ *ккал*, $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O + 39{,}1$ *ккал*, смешивают затем с NH_3 (III) и воздухом (IV) с добавкой азота (V) и пропускается над Pt-катализатором. Выход I 70% и 60% соответственно, считая на II и III; ~30% III получается обратно в виде $(NH_4)_2SO_4$. Реакционная газовая смесь (РГС) состоит из 12—13% II, 11—12% III, IV и небольшого колич. H_2. Пределы взрывчатости (ПВ) смесей II—IV и III—IV 5,3—14,9 об.% II и 14—27 об. % III соответственно, следовательно состав РГС лежит за верхним ПВ, однако при пуске и остановке произ-ва образуются РГС с ПВ, для предотвращения взрыва производится добавка V. Приводятся данные по конструкции катализаторной сетки из Pt с содержанием 10% Rh с продолжительностью работы >4000 час., а также технологич. схемы процессов метанизирования, очистки III и получения I.

Я. Ротштейн

16787. Автоматический потенциометрический контроль разложения фенолята натрия (в производстве фенола). **Левин Э. С., Авакян Н. И. Парлашкевич Н. Я.,** Хим. пром-сть, 1954, № 7, 31—34

Для полного выделения фенола (I) при разложении фенолята натрия (II) действием SO_2 (III) необходимо вводить лишь миним. избыток III. При недостатке последнего выход I снижается; большой избыток III ведет к перерасходу эквивалентного кол-ва H_2SO_4. Поэтому важное значение имеет определение конца разложения III. Так как фенольный плав состоит из II и Na_2SO_3 (IV), то при добавлении III следует ожидать появление двух скачков потенциала при pH ~10 и ~7; начало 2-го скачка должно соответствовать началу образования $NaHSO_3$ (V) и таким образом сигнализировать об окончании р-ции. Наиболее пригодным для контроля этого процесса оказался сурьмяный электрод (СЭ) (стеклянный электрод непригоден, так как стекло в условиях данного процесса теряет водородную функцию). На кривой потенциометрич. титрования серной к-той смеси II и IV с СЭ при 40° имеются два отчетливых скачка, соответствующих переходам: II → I и IV → V. Кривая обратного титрования при добавлении р-ра NaOH к оттитрованному кислому р-ру представляет почти зеркальное изображение первой. Совершенно такого же типа кривые получены при применении III в качестве к-ты вместо H_2SO_4. Приведены данные, показывающие, что изменение pH достаточно точно отражает изменение состава реакционной массы, особенно в конце р-ции, и что существует однозначная зависимость между изменением pH и степенью разложения II, вследствие чего контроль процесса возможен по величине э. д. с., возникающей между СЭ и каломельным электродом. Испытание СЭ в производственных условиях показало практическую целесообразность применения его в схеме непрерывного дистанционного контроля, которая испытана и освоена в произ-ве. В качестве измерительного прибора может быть применен любой потенциометр, измеряющий pH в пределах 6—13, в частности ЛП-5. При применении потенциометра ЭПД-17 возможно автоматич. выключение притока SO_2 или сигнализация (звуковая, световая). Приводится чертеж электродной гильзы и схема pH-метра.

Е. Родионова

16788 П. Способ разделения олефинов и диолефинов. **Хамнер** (Process for recovering separated olefins and diolefins. Hamner Glen P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2705698, 5.04.55

Усовершенствован способ разделения олефинов и диолефинов C_2—C_5 из их влажной газовой смеси. Из охлажд. смеси конденсируют C_5 и частично C_3 и C_4 (K_1), а из оставшегося газа, состоящего из C_2 и несконденсировавшихся C_3 и C_4, охлаждением конденсируют значительную часть C_3 и C_4 (K_2); сушат оставшийся газ, обогащенный C_2; дистилляцией выделяют из него этиленовую фракцию, а из жидкого остатка C_3 и C_4, объединенного с K_2, дистилляцией получают пропиленовую фракцию и остаточный продукт, при разгонке которого совместно с C_4—C_5, полученными из K_1, происходит окончательное разделение на C_4 и C_5. Дана технологич. схема.

И. Шалавина

16789 П. Селективная адсорбция неполярных органических соединений. **Хершлер** (Selective adsorption of non-polar organic compounds. Hirschler Alfred E.) [Sun Oil Co.]. Канад. пат. 514644, 12.07.55

Метод заключается в обработке смеси неполярных органич. соединений (напр., углеводородов) адсорбентом, в состав которого входит силикагель, обработанный силаном общей ф-лы: $R_kH_mSiX_n$, где R — алкил, циклоалкил, арил, алкокси, циклоалкокси или арилокси-группа, причем по крайней мере один R является радикалом, содержащим ⩾3 С-атомов; X — галоид или аминогруппа; k и $n = 1,2,3$; $m = 0,1,2$, причем $k + n + m = 4$. (Напр., диаминосилан, где оба R — алкоксигруппы, содержащие 4—18 С-атомов или трихлорсилан, где R — алкильная группа, имеющая 5—8 С-атомов). Указанные силаны должны быть растворимы в пентане при 20° по крайней мере 1% по весу. Дезактивация адсорбента вследствие присутствия следов воды и органич. полярных соединений в исходной смеси миним. Адсорбент может быть использован многократно.

Г. Швехгеймер

16790 П. Получение гидроперекисей (Production of hydroperoxides) [Soc. Des. Usines Chimiques Rhone Poulenc]. Англ. пат. 712264, 21.07.54

Гидроперекиси ароматич. углеводородов, замещ. одним или несколькими циклоалкилами получают окислением соответствующих углеводородов O_2 или O_2-содержащим газом в присутствии в качестве катализатора формиата оксалата или бензоата щел. или щел.-зем. металла. Инициатором р-ций окисления могут служить гидроперекиси, преимущественно такие, какие должны получаться в результате окисления. Конечные продукты выделяют из реакционной смеси перегонкой с паром. Описывается получение гидроперекиси циклогексилбензола окислением этого углеводорода в присутствии муравьинокислого Na и использование полученной гидроперекиси в качестве инициатора.

И. Рожков

16791 П. Галоидирование углеводородов. **Розен** (Halogenation of hydrocarbons. Rosen Raphael) [United States Atomic Energy Commission]. Канад. пат. 516612, 13.09.55

Предложен способ полного фторирования углеводорода (У) с помощью жидкой суспензии тонкоизмельченного CoF_3, которая циркулирует от низа реакционной зоны (РЗ) до места смешения ее с входящими парами У; смесь затем проходит через зону регулирования т-ры и возвращается в РЗ, где происходит замещение атомов H на атомы F. Продукты р-ции проходят следующие стадии обработки и разделения: 1) отделение газообразных продуктов от CoF_3; 2) конденсация высококипящих продуктов; 3) выделение несконденсировавшегося CF_4 и направление его в качестве разбавителя поступающих паров У; 4) фракционирование сконденсированных продуктов для отгонки HF, который направляют в качестве разбавителя поступающих паров У;

5) отстаивание оставшихся после отгонки HF жидких продуктов до разделения на два слоя и возвращение верхнего слоя, неполностью фторированного У, в РЗ для повторной р-ции с CoF_3. В качестве У указан гептан. Дана схема процесса. В. Кельцев

16792 П. Способ получения монохлорированных углеводородов. Канцлер, Крекелер, Лейтнер (Verfahren zur Herstellung von Monochlorkohlenwasserstoffen. Cantzler Adolf, Krekeler Hans, Leutner Rudolf) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 906933, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4929—4930 (нем.)]

Монохлорированные углеводороды (УВ, углеводород) получают из газообразных или легко летучих при нормальных условиях УВ в жидкой фазе Жидкий УВ нагнетают в цикл под давлением, напр. 10 *ат*, и в одном или нескольких местах вводят Cl_2, напр. при 45—65°, так, чтобы сохранялся избыток УВ. Для получения продукта отбирают реакционную массу и восполняют убыль УВ. Для ускорения р-ции можно применять катализаторы или облучение. Через 2 соединенных друг с другом трубчатых подогревателя (емк. 20 *л*), нагретых до 60°, вводят в цикл ежечасно 100 *л* жидкой смеси, содержащей 56% C_4H_{10}, 29% C_4H_9Cl, 1,5% ($C_4H_8Cl_2$+ $C_4H_7Cl_3$) и 13,5% HCl при ежечасном добавлении 1800 *г* C_4H_{10} (до циркуляционного насоса) и 700 *г* Cl_2-газа (после насоса), причем Cl_2, подогретый до 60°, перед впуском облучают кварцевой лампой. Давление поддерживают 10 *ат* путем выпуска HCl. Ежечасно отбирают 2500 *г* циркуляционной жидкости, откуда испаряют HCl и C_4H_{10}. HCl поглощают водой в промывной башне и получают 1400 *г* обратного C_4H_{10}. Остаток от испарения содержит 750 *г* хлорированных УВ (95% C_4H_9Cl). Б. Дяткин

16793 П. Непрерывное получение хлористых алкилов. Марин, Баумбах, Шмидт, Крюгер (Kontinuierliche Herstellung von Alkylchloriden. Marin Ricardo, Baumbach Rudolf, Schmidt Alfred, Krüger Rudolf) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 934701, 3.11.55

Способ непрерывного получения алкилхлоридов из соответствующих спиртов и HCl заключается в том, что реагенты в молярном соотношении 1 : 1,5 вводят в многоступенчатый процесс, причем на первой ступени р-ция протекает в газовой фазе между безводн. спиртом и HCl-газом, а образующуюся реакционную смесь на последующих ступенях обрабатывают 20—26%-ной водн. HCl при 96—105°; необходимое кол-во HCl (с учетом того, которое уже содержится в реакционной смеси) вводят дополнительно на отдельных ступенях. Хлористый алкил удаляют в виде пара, промывают, сушат и конденсируют (или компремируют). Отработанную HCl-к-ту можно применять непосредственно или перерабатывать на HCl-газ. В течение 1 часа вводят в р-цию 80 *кг* паров C_2H_5OH 130 *кг* HCl-газа и нагревают до 100°. Полученную смесь на второй ступени обрабатывают при 100° водн. HCl. Получают (в 1 час.) 106 *кг* C_2H_5Cl, не содержащего примеси эфира. Избыток HCl выводят из процесса в виде 30%-ной (180 *кг*) и 25%-ной (40 *кг*) HCl-к-ты. Приведена схема процесса. Б. Дяткин

16794 П. Производство соединений, содержащих трихлорметильную группу. Ладд, Кайли (Making trichloromethyl compounds. Ladd Elbert C., Kiley Lewis J.) [Dominion Rubber Co.]. Канад. пат. 515866, 23.08.55

При нагревании 0,5—20 *экв* трихлорметилсульфонилхлорида (I) с 1 *экв* алифатич. соединения, содержащего 1 или 2 двойные связи (углеводород, простой или сложный эфир непредельного спирта) при 50—125° в течение 5—80 час., происходит выделение SO_2 из I и присоединение остатков Cl_3C— и Cl— к олефиновому соединению. Получают в-ва, содержащие трихлорметильную группу. И. Шалавина

16795 П. Способ получения полихлорсоединений ряда этилена. Хенниг, Бандтель (Verfahren zur Herstellung von Polychlorverbindungen der Äthylenreihe. Hennig Bruno, Bandtel Otto) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 4569, 2.09.54

Симметричный тетрахлорэтан (I) пропускают над слабоосновными окислами или гидроокисями металлов при 300—600°. С повышением т-ры образуется больше дихлорэтилена (II) и перхлорэтилена (III) и меньше трихлорэтилена (IV). Условия получения смеси с различным соотношением II, III и IV регулируют выбором соответствующего катализатора (К) и т-ры. Лучший выход получают, применяя $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Ni(OH)_3$ и др., и их смеси. Выход II, III и IV — 90—95% теоретич., считая на I. Во избежание накопления в К безводн. хлоридов металлов, вызывающих полимеризацию и конденсацию хлорированных производных этилена, К регенерирует пропусканием водяного пара. Из водн. р-ра 1000 *г* $AlCl_3$ и 500 *г* $FeCl_3$ прибавлением рассчитанного кол-ва р-ра NH_3 осаждают $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Гидроокиси промывают водой для удаления NH_4Cl и сушат. Над 1 *л* приготовленного К при 400° пропускают 1000 *г* в 1 час I. Наряду с HCl образуется 740 *г* хлорпроизводных этилена, ожижаемых охлаждением. Неочищ. продукт содержит 5% *транс*-II, 12% *цис*-II, 40% IV и 43% III. Смесь разделяют дробной перегонкой. Над 1 *л* К, приготовленного обработкой р-ром NH_3 р-ра 1000 *г* $AlCl_3$, 500 *г* $FeCl_3$ и 50 *г* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, пропускает при 450° 600 *г/час* I. Получают 435 *г* продукта, содержащего 4% *транс*-II, 11% *цис*-II, 36% IV и 49% III. Н. Сандлер

16796 П. Каталитическое превращение смесей кислородсодержащих органических соединений (Catalytic conversion of oxygenated organic compound mixtures) [Standard Oil & Gas Co.]. Англ. пат. 715465, 15.09.54. [Petroleum, 1955, **18**, № 2, 67 (англ.)]

Способ увеличения содержания спиртов или кетонов в разб. водн. смесях с альдегидами и к-тами, напр. в смесях, получаемых при каталитич. синтезе из CO и H_2. Смесь вводится в контакт с катализатором (псевдоожиженные частицы Fe) в присутствии H_2 при 0,9 *ат* 7 *ат* и 125—175° для увеличения содержания кетонов или при давл. 14 *ат* и более и т-ре до 360° для повышения содержания спиртов. Альдегиды и к-ты могут быть частично превращены в спирты и кетоны. З. Саблина

16797 П. Очистка спиртов. Мак-Илрой (Purification of alcohols. McIlroy Arthur) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2721874, 25.10 55

Способ улучшения «перманганатного времени» при анализе водорастворимого спирта, содержащего до 150 ч. насыщ. альдегидов на 1 млн. ч. спирта вместе с другими окисляемыми $KMnO_4$ примесями, состоит в смешении неочищ. спирта с 0,01—1% водорастворимого в-ва (с янтарной или малоновой к-той, сложным эфиром низшего алифатич. спирта и одной из этих к-т или с ацетоуксусным эфиром) и последующей перегонке полученной смеси для очистки спирта от указанных окисляющихся примесей. В. Уфимцев

16798 П. Способ получения изопропилового спирта с улучшенным запахом. Моттерн (Preparation of isopropanol of improved odor quality. Mottern Henry O.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2729682, 3.01.56

В способ получения изопропилового спирта (I) гидратацией пропиленовых углеводородов, содержащих

примеси, обладающие меркаптановым запахом (МЗ), а также <0 2% C_4—C_6-моноолефиновых углеводородов, вводится улучшение, благодаря которому МЗ значительно уменьшается. Это улучшение заключается в прибавлении к пропилену достаточного кол-ва C_4—C_6-моноолефиновых углеводородов для получения пропиленовой смеси, содержащей 0,5—5% C_4—C_6-моноолефиновых углеводородов (C_4-моноолефины в кол-ве 0,5—1%). Эту смесь абсорбируют 60—95%-ной H_2SO_4 с образованием кислого экстракта, который гидролизуют с образованием неочищ. I, содержащего низкокипящие примеси. Одновременно C_4—C_6-олефины реагируют с вызывающими МЗ загрязнениями с образованием высококипящих соединений (т. кип. 250—300°). Неочищ. I вводят в точке, лежащей около середины ректификационной зоны, в верхнюю часть зоны вводят воду в кол-ве, достаточном для поддержания 70—99%-ной (80—95%-ной) конц-ии воды в жидкой фазе, реакционную зону нагревают с целью образования паров, движущихся в противоположном отношении к водн. флегме. Из верхней части зоны отгоняют низкокипящие и высококипящие примеси, в том числе примеси, дающие МЗ, а из нижней части отбирают разб. водн. I, практически не обладающий МЗ. При дальнейшей обработке разб. водн. I в целях конц-ии подвергают дополнительной перегонке. Приведена технологич. схема.

В. Уфимцев

16799 П. Способ получения многоатомных спиртов. Гримме, Вельнер (Verfahren zur Herstellung von mehrwertigem Alkoholen. Grimme Walter, Wöllner Johannes) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 937771, 12.01.56

Доп. к пат. ФРГ 881338 (см. РЖХим, 1956, 30198). Способ получения многоатомных спиртов конденсацией кетонов с CH_2O, отличающийся от способа, описанного в пат. ФРГ 881338 тем, что после окончания основной р-ции проводится последующая конденсация с небольшим кол-вом кетона. 580 *г* 99,5%-ного $C_2H_5COCH_3$ и 4000 *г* 30%-ного CH_2O перемешивают при 30° в присутствии 345 *г* 94,5%-ной $Ca(OH)_2$ и 5,2 *л* воды при охлаждении. Через 4,5 часа, когда в р-цию войдет 90% теоретич. кол-ва извести, прибавляют еще 58 *г* C_2H_5-$COCH_3$. Через 30 мин. подкисляют H_2SO_4. отфильтровывают выпавший гипс и фильтрат очищают от остатков солей при помощи ионообменника. От р-ра, не содержащего солей и H_2SO_4, в вакууме отгоняют воду. Получают 1310 *г* густого бесцветного многоатомного спирта с средним гидроксильным числом 1100.

В. Красева

16800 П. Способ получения производных гексенина. Хубер, Бузингер (Process for the manufacture of hexenyne derivatives. Huber Walter, Businger Albert) [Hoffmann-La Roche Ltd]. Канад пат. 518270, 8.11.55

Реакцией пропинилбромида в присутствии Zn с метилвинилкетоном или β-иононом и гидролизом образовавшегося в-ва получают соответствующие спирты ф-лы $CH_2{=}CHC(CH_3)(OH)CH_2C \equiv CH$ или $(H_3C)_2$-$\overline{CCH_2CH_2CH_2C(CH_3)} = CCH = C(OH)(CH_3) \cdot CH_2C{\equiv}CH$.

В. Уфимцев

16801 П. Производство простых эфиров энолов α-формильных сложных эфиров. Рексфорд (Production of enol ethers of alphaformyl esters. Rexford Dean R.) [Research Corp.]. Пат. США 2722542, 1.11.55

Вещества общей ф-лы $RC(=CHOR'')COOR$ (R — алкил, арил, аралкил, алициклич. или гетероциклич. остаток, R′ и R″ — низшие алкилы, X — галоид) получают нагреванием замещ. дигалоидметилмалоновых эфиров общей ф-лы $RC(COOR)_2CHX_2$ с алкоголятами щел. металлов, полученными из низших спиртов, в инертном р-рителе.

В. Смит

16802 П. Способ получения стабилизированных алкоголятов алюминия. Эйгенбергер (Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Aluminium — Alkoholaten. Eigenberger Alma). Пат. ГДР 10300, 22.08.55

В алкоголяты Al или их р-ры вводят комплексообразующие добавки неорганич. или органич. к-т, либо летучих соединений, имеющих кислотную группу (напр., фенольную или енольную OH-группу, или кетольную группу), в кол-ве от 0,1 до 2 молей на *г-атом* Al.

Р. Франкфурт

16803 П. Производство хлораля с низким содержанием воды. Парк, Стэр (Production of chloral of low water content. Park Ralph S., Stair Robert H.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канад. пат. 515406, 9.08.55

Непрерывный процесс произ-ва хлораля (I), содержащего 2% воды, заключающийся в хлорировании этанола и его частично хлорированных производных (а также паральдегида, монохлорацетальдегида) в присутствии воды. Образующуюся реакционную смесь, которая содержит I, Cl_2CHCHO, HCl и 0 25—5 молей воды на моль I, испаряют (пары должны содержать по крайней мере 1 вес. ч. HCl на каждые 4 вес. ч. воды) и подают в ректификационную колонну (К) при 85—100°, поддерживая т-ру наверху К 75—90°, при этом в нижней половине К конденсируется почти вся вода, содержащаяся в парах, образуется конденсат (содержащий водн. HCl и I), который возвращают в реакционную смесь; пары, содержащие I, Cl_2CHCHO и оставшуюся воду в верхней части К, подвергаются фракционированию, при этом конденсируется I, содержащий 2—4% воды, который частично возвращают как флегму, отбирая из средней части К продукт, представляющий собой I, содержащий ~2% воды; отходящие пары конденсируют, получая жидкость, содержащую Cl_2CHCHO, который возвращают в реакционную смесь. Дается схема процесса.

Г. Швехгеймер

16804 П. Отделение простых эфиров. Котл, Вандербилт, Смит (Separation of ethers. Cottle Delmer L., Vanderbilt Byron M., Smith Brook I.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2721222, 18.10.55

К смеси третичного олефина и каталитич. кол-в H_2SO_4 прибавляют такое кол-во спирта (т. кип. ⩽200° и содержащего ⩽25% воды), чтобы его было достаточно для р-ции с олефином и образования азеотропа спирт — эфир — вода; перегоняют реакционную смесь, отбирая с верха колонны азеотроп эфир — вода — спирт, разделяют его на органич. фазу (содержащую эфир и спирт) и водн. фазу и отделяют спирт от эфира. Кубовый остаток, содержащий спирт, H_2SO_4 и воду (в кол-ве меньшем, чем в реакционной смеси), возвращают в р-цию с добавлением избытка спирта. Дается схема процесса.

Г. Швехгеймер

16805 П. α-Этил-β-изопропилакролеин (α-ethyl-β-isopropyl acrolein) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 734000, 20.07.55

α-Этил-β-изопропилакролеин (I) получают, обрабатывая смесь масляного альдегида с избытком (⩾50 вес. %) изомасляного альдегида (II) водн. р-ром сильно щел. в-ва при т-ре от 60° до т-ры кипения смеси. В качестве конденсирующего агента лучше применять NaOH или KOH, р-цию желательно проводить в атмосфере N_2 или CO_2. В качестве побочного продукта может получаться немного альдоля. Смесь неизменившегося II и I при гидрировании превращается в смесь изобутилового спирта и α-этил-β-изопропилпропанола. В приведенных примерах смесь II и масляного альдегида нагревают в присутствии р-ра NaOH. Получаемый I

при каталитич. гидрировании дает 4-метил-2-этилпентанол-1. В. Красева

16806 П. Способ получения яблочного диальдегида (Process for the preparation of malic dialdehyde) [Sandoz Ltd]. Англ. пат. 729971, 11.05.55

Разбавленные кислые водн. р-ры яблочного диальдегида (I) получают гидролизом 2,5-диалкокси-или 2,5-диацилокси-3-окситетрагидрофуранов разб. водн. р-рами к-т. 2,5-диалкокси- или 2,5-диацилокси-3-окситетрагидрофураны можно получать гидрированием 2,5-диалкокси- или 2,5-диацилокси-3-окси-4-галоидтетрагидрофуранов в спирт. среде и в присутствии в-в, связывающих галоидоводород. 2,5-диалкокси-или 2,5-диацилокси-3-окси-4-галоидтетрагидрофураны могут быть получены из 2,5-диалкокси-или 2,5-диацилоксидигидрофуранов присоединением хлорноватистой или бромноватистой к-ты, а также обработкой реагентом, способным вызывать присоединение хлорноватистой к-ты, напр. *трет*-бутилгипохлоритом. 2,5-диэтокси-3-окситетрагидрофуран при обработке 0,1 н. HCl превращается в I. Получен ди-(*п*-нитрофенилгидразон)-I. 2,5-диэтокси-3-окситетрагидрофуран получают гидрированием 2,5-диэтокси-3-окси-4-бромтетрагидрофурана в среде CH_3OH и в присутствии скелетного Ni-катализатора и поташа. Р-р обрабатывают CO_2, фильтруют, упаривают и экстрагируют эфиром. Эфир отгоняют, остаток фракционируют в вакууме. Б. Фабричный

16807 П. Производство алкоксиальдегидов (Manufacture of alkoxyaldehydes) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 721207, 5.01.55

β-Метокси- или β-этоксипропионовый альдегид получают, пропуская ток акролеина (I) в CH_3OH или C_2H_5OH при т-ре от —15+30° в присутствии малых кол-в щел. конденсирующего агента, причем молярное соотношение спирта к I должно быть >3 : 1, лучше если в реакционной смеси присутствует <2% свободного I. Смесь нейтрализуют до pH <7,5, алкоксипропионовый альдегид и спирт отделяют от солей быстрой перегонкой (мгновенной перегонкой или использованием пленочных испарителей) и дистиллат фракционируют перегонкой. При pH 6,5—7,5 время контакта жидкости с нагретой поверхностью при первой перегонке должно быть <20 мин., лучше 10 мин., при более низком pH время контакта должно быть <30 сек. и <4 сек. для очень низких pH. Изменения pH при перегонке устраняются использованием для нейтр-ции H_3PO_4 или органич. к-т, дающих буферные р-ры. При нейтр-ции сильными к-тами pH должен быть 6,5—7,5, с H_3PO_4 допускается pH 4,0, а с CH_3COOH, $HCOOH$ или $(COOH)_2$ можно работать при pH 2,5. В перегонной аппаратуре не должно быть медных и железных частей. I вводят в р-цию с CH_3OH или C_2H_5OH в присутствии KOH, продукт нейтрализуют H_3PO_4 или CH_3COOH и выделяют перегонкой на пленочном испарителе. В. Смит

16808 П. Способ производства ненасыщенных циклических ди- и полиацеталей (Process for the production of unsaturated cyclic di- and poly-acetals) [Dynamit A.-G. Vorm. A. Nobel & Co.]. Англ. пат. 717418, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, 1763 (англ.)]

Ди- и полиацетали получают конденсацией многоатомного спирта с числом OH-групп ⩾4, напр. пентаэритрита (I), с ненасыщ. альдегидом, напр. акролеином (II), в инертном органич. р-рителе или разбавителе в присутствии кислотного катализатора, напр. *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ или камфарсульфокислоты. Затем смесь нейтрализуют органич. основанием или солью низшей жирной к-ты с щел. металлом. Продукт перегоняют. Смесь 544 *г* измельченного I, 1300 *мл* C_6H_6, 520 *г* акролеина и 2 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ подвергают азеотропной перегонке в течение 90 мин. После охлаждения отфильтровывают непрореагировавший I (~8 *г*). Фильтрат обрабатывают 1,1 *г* безводн. CH_3COONa; удаляют C_6H_6. Получают 780—800 *г* ди-(аллилиденацеталя) пентаэритрита, т. кип. 142—143°/12 *мм*, т. пл. 42° (из петр. эф.). Получены 2,6-ди-(аллилиденацеталь) 2,2,6,6-тетра-(оксиметил)-циклогексанола, т. кип. 198—199°/3 *мм*; ди-(кротонилиденацеталь) пентаэритрита, т. пл. 58°, т. кип. 183—184°/16 *мм*; три-(аллилиденацеталь) сорбита, т. кип. 156°/2 *мм*. И. Шалавина

16809 П. Способ получения кислородсодержащих органических веществ. Реппе, Фридерих (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Reppe Walter, Friederich Herbert) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ 921202, 13.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7315] (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 902495 (см. РЖХим, 1956, 26693). Кислородсодержащие органич. соединения получают р-цией эфиров карбоновых к-т с CO в присутствии катализаторов, указанных в основном патенте. В. Красева

16810 П. Способ разделения органических соединений с помощью аддуктов с мочевиной. Марцин (Verfahren zur Trennung von Kohlenstoffverbindungen durch Bildung von Harnstoffadditionsverbindungen. Marzin Adolf). Пат. ГДР 10295, 22.08.55

Метод разделения органич. соединений (ОС) с прямой цепью и ОС с разветвленной цепью (или циклич. ОС) с помощью аддуктов первых с мочевиной (I), заключающийся в том, что аддукт нагревают с таким кол-вом горячей воды, чтобы при охлаждении основная часть I выпала из р-ра, а маточный р-р используется снова для разложения аддуктов. Метод позволяет также разделять ОС с прямой цепью, если добавлять I небольшими порциями; в случае, когда разделяют смесь органич. к-т, сначала выпадает аддукт I с к-тами большего молекулярного веса; также можно фракционно выделить к-ты с различным йодным числом (ИЧ), причем вначале выпадает аддукт I и к-т с более низким ИЧ. Фракцию жирных к-т, полученную при окислении парафинов и обработанную CH_3OH при —10° (для удаления высокомолекулярных к-т) с кислотным числом (КЧ) 265, числом омыления (ЧО) 283 и т-рой помутнения (ТП) 2°, обрабатывают в 25%-ном CH_3OH-р-ре при 60° тройным (по весу) кол-вом I, охлаждают до 0°, получают кристаллич. аддукт; смесь 40 ч. аддукта и 20 ч. воды нагревают при 75°, получают два слоя: верхний — жирные к-ты и нижний — водн.; водн. р-р охлаждают 1 час при —12°, получают 74% взятого кол-ва I. К р-ру 100 ч. фракции, полученной при окислении парафинов, содержащей к-ты с C_{12}—C_{14} и имеющей КЧ 274, ЧО 280, ИЧ 9,4, карбонильное число 2,6 и ТП 18,5°, в 100 ч. CH_3OH прибавляют 100 ч. I, кипятят до полного растворения, охлаждают до 20°, осадок разлагают водой при 75° отделяют органич. слой, водн. слой охлаждают до —10°, получают 75 ч. воздушносухой I, которую прибавляют к метанольному фильтрату, смесь нагревают до полной гомогенности, охлаждают до 20°, осадок разлагают р-ром I, полученным выше. После обработки, как описано выше, процесс повторяют еще два раза до прекращения выделения к-т. Получают следующие результаты (перечислены: № осаждения, кол-во добавляемой I в весовых ч., кол-во полученных к-т в весовых ч., ТП, КЧ, ЧО, ИЧ, карбонильное число, кол-во С-атомов в выделенных к-тах): 1, 100, 116, 35, + 40,5°, 210, 217, 0, 3,9, 16; 2, 75, 72, 22, + 24,5°, 260, 269, 4,4, 6,3, 13; 3, 75, 70, 16, + 20,5°, 261, 270, 8,3, 8,3, 13; 4, 75, 50,0, —, —, —, —, —, —; остаток (изокислоты), —, —, 27,—15°, 273, 301, 25,3, 5,2, 11. Г. Швехгеймер

16811 П. Ангидрокарбоксикарбоновые кислоты. Дейвис (Anhydro-carboxy-carboxylic acids. Davies William H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 519731, 20.12.55

Ангидрокарбоксикарбоновые к-ты получают р-цией $COCl_2$ с карбоновыми к-тами, замещ. в α-положении OH- или SH-группой. Патентуются ангидрокарбокси-α-оксикарбоновые к-ты и ангидрокарбокси-α-меркаптокарбоновые к-ты, в частности ангидрокарбоксиминдальная и ангидрокарбокситиогликолевая к-ты.

В. Уфимцев

16812 П. Галоидсодержащие производные дикарбоновых кислот. Хараш (Halogen containing derivatives of dicarboxylic acids. Kharasch Morris S.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 519549, 13.12.55

Для получения соединений общей ф-лы ROCOCH-BrCH(COOR) $CADCHBCCl_3$ (или продуктов их дегидробромирования общей ф-лы ROCOCH = C(COOR)-$CADCHBCCl_3$), являющихся аддуктами (в соотношении 1 : 1 : 1) CCl_3Br, диалкильного эфира малеиновой или фумаровой к-ты и соединения общей ф-лы ADC = CHB, смесь образующих аддукт компонентов подвергают действию актиничного света или перекисного катализатора полимеризации. В ф-лах A — 1-валентный незамещ. или замещ. радикал, свободный от двойных карбонильных или тройных нитрильных связей, сопряженных по отношению к этиленовой связи, D — H или CH_3, а B — 1-валентный радикал — $(CH_2)_nH$, где n — 0 или целое число меньше числа атомов C в основной цепи радикала A.

Я. Кантор

16813 П. Производство эфиров из ангидридов двухосновных карбоновых кислот и спиртов. Ньюби (Production of esters from anhydrides of dibasic carboxylic acids and alcohols. Newby H.) [Chemische Werke Huls]. Англ. пат. 733870, 20.07.55

Сложные эфиры получают р-цией ангидридов двухосновных карбоновых к-т со спиртами в присутствии катализатора — соединения металла амфотерного характера и щел. в-ва или их смеси. Фталевый ангидрид (I) и 2-этилгексанол кипятят при 180° и соответствующем давлении с удалением образующейся воды в присутствии $Al(OH)_3$ и NaOH. I также этерифицируют циклогексанолом при 182° в присутствии $Pb(OH)_2$ и NaOH. В качестве других в-в амфотерного характера применяют гидроокиси Mn, Sn, Zn, Sb и Sb-сульфид. Отмечено применение гидроокисей щел. металлов, а также соединений амфотерных металлов с щел. в-вами, напр. алюминатов и плюмбитов.

Б. Фабричный

16814 П. Способ получения эфиров α,β-дихлорпропионовой кислоты (Process for preparing α : β-dichloropropionates) [Rohm & Haas Co.]. Англ. пат. 730328, 18.04.55

α,β-Дихлорпропионовые эфиры одноатомных спиртов получают р-цией Cl_2 с акриловыми эфирами одноатомных спиртов в присутствии небольшого кол-ва N-замещ. амида алифатич. карбоновой к-ты (0,5—10% от веса эфира). Лучше применять амиды общей ф-лы RCON(R′)(R″), где R — H или алкил, содержащий ≤8 атомов C, R′ и R″ — H или углеводородный остаток, содержащий ≤12 атомов C, причем, по крайней мере, одна из групп R′ и R″ должна быть таким остатком, или же R′ и R″ вместе с атомом N образуют насыщ. гетероцикл. В качестве амидов указаны N-метилформамид, N-формилморфолин, ацетопиперидид, N-бутилацетамид, N-метилакриламид, N,N-диэтилгексамид, N-метил-N-фенилацетамид, N,N-диметиладипамид и N,N,N′,N′-тетраметилсукцинамид. Хлорирование проводят при 20 — 50°, могут присутствовать интертные р-рители, напр. галоидопроизводные или спирты (глицерин, этиленгликоль). В качестве хлорируемых эфиров указаны алкильные, алкенильные, аралкильные, циклоалкильные, терпеновые эифры акриловой к-ты. Эти эфиры могут содержать в спиртовом остатке инертный заместитель, напр. метоксиэтильную, этоксиэтильную, диаметиламиноэтильную, тетрагидрофурфурильную или этилтиоэтильную группу. Приведены примеры получения соответствующих эфиров α,β-дихлорпропионовой к-ты хлорированием метилового, этилового, *трет*-бутилового, циклогексилового, бензилового, *н*-октилового, додецилового и октадецилового эфиров акриловой к-ты. При обработке метилового и *трет*-бутилового эфиров α,β-дихлорпропионовой к-ты водн. щелочью получают эфиры α-хлоракриловой к-ты. Если р-цию проводят в присутствии CH_3OH или формамида, то продукт получают с худшим выходом.

В. Красева

16815 П. Кетоэфиры, их производство и продукты их превращения (Keto-ester, the namufacture thereof and the conversion of same) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 725621, 9.03.55

1,1,2-триметилпропен-2-иловый эфир ацетоуксусной к-ты получают р-цией дикетена с 2-окси-2,3-диметилбутиленом-3. Р-цию проводят в присутствии щел. металла или его алкоголята. При нагревании 1,1,2-триметилпропен-2-илового эфира ацетоуксусной к-ты отщепляется CO_2 и образуется 2,3-диметил-6-кетогептен-2.

В. Красева

16816 П. Эфиры и нитрилы α-галоидакриловых кислот (Esters and nitriles of alphahaloacrylic acids) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 723547, 9.01.55

Эфиры и нитрилы α-галоидакриловой к-ты получают дегидрогалоидированием соответствующих эфиров и нитрилов α-β-дигалоидпропионовой к-ты обработкой ее в водн. р-ре солями ф-лы M_2HPO_4, M_2HAsO_4, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2HAsO_4$, MNH_4HPO_4 или MNH_4HAsO_4 (M — щел. металл). Дегидрогалоидирование лучше проводить при 50—100° и продукт для выделения эфира или нитрила отгонять с паром. Рекомендуется проводить дегидрогалоидирование и перегонку в атмосфере N_2 и в отсутствие света. Могут быть прибавлены ингибиторы полимеризации, напр. гидрохинон или N-фенил-β-нафтиламин. В качестве исходных в-в можно применить метиловый, этиловый, изопропиловый *н*-пропиловый, *н*-бутиловый, изобутиловый, амиловый, бензиловый, *n*-метоксибензиловый или *n*-хлорбензиловый эфир дигалоидопропионовой к-ты. В приведенных примерах метиловый, этиловый, пропиловый и изобутиловый эфиры α-, β-дихлорпропионовой к-ты дегидрогалоидируют по указанному способу, получая соответствующие эфиры α-хлоракриловой к-ты; нитрил α-,β-дихлорпропионовой к-ты дегидрогалоидируют в α-хлоракрилонитрил.

Б. Фабричный

16817 П. Получение хлорангидрида трихлоракриловой кислоты. Ньюкамер (Preparation of trichloroacrylyl chloride. Newcomer Jack S.) [Sharples Chemicals Inc.]. Канад. пат. 515792, 16.08.55

Хлорангидрид трихлоракриловой к-ты получают постепенным прибавлением суспензии FeO или Fe_2O_3 в гексахлорпропилене к гексахлорпропилену, находящемуся в реакционной зоне при 160—200° и атмосферном давлении, таким образом, чтобы соотношение реагентов все время было практически стехиометричным.

Л. Герман

16818 П. Способ получения амидов кислот. Мид (Verfahren zur Herstellung von Saureamiden. Meade Edwin Marshall) [Lankro Chemicals Ltd]. Пат. ФРГ 876845, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3964 (нем.)]

Амиды к-т получают конденсацией сложных эфиров с NH_3 или аминами, содержащими ≥1 замещаемого атома H, в присутствии алкоголятов щел. металлов при т-ре <120°. $C_6H_5COOC_2H_5$ и $HOCH_2CH_2NH_2$ (I) образуют в присутствии Na оксиэтилбензамид. Соответствующие амиды получают из метилолеата и NH_3, рапсового масла и I, спермацета и I, метилрицинолеата и $C_6H_{11}NH_2$, касторового масла и I, карнаубского воска

и I. Могут быть применены также и другие сложные эфиры: $CH_2{=}CHCOOCH_3$, $CH_3COOC_2H_5$, бутиловые эфиры жирных к-т льняного масла, эфиры высыхающих масел, молочной, лимонной, винной, кетокислот (напр., ацетоуксусной), салициловой, *n*-оксибензойной, фталевой, малеиновой, тетрагидрофталевой, абиетиновой, гидроабиетиновой к-т и к-т, являющихся продуктами диенового синтеза. В качестве аминов можно применять этилендиамин, диэтилентриамин, диаэтаноламин, оксиэтилэтилендиамин, изопропаноламин, 2-амино-2-метилпропандиол-1,3-, три(-оксиметил)-аминометан, анилин, нафтиламин, диэтиламиноэтиламин.
Б. Дяткин

16819 П. Способ получения амидов глутаминовой кислоты. Уоллер, Анджир (Method of preparing glutamic acid amides. Waller Coy W., Angiel Robert B.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505580, 7.09.54

Соединения ф-лы $ROOCCH_2CH_2CH(NH_2)CONHR'$ (где R — алкил, NHR'- остаток амина, аминокислоты или пептида) получают действием безводн. неорганич. к-ты и алифатич. спирта на соединение ф-лы $NHC(=O)CH_2CH_2CHC(=O)NHR'$. Р-цией диэтилового эфира α-(L-2-пирролидон-5-карбоксамидо)-глутаровой к-ты с C_2H_5OH в присутствии безводн. HCl получают триэтиловый эфир α-глутамилглутаминовой к-ты. Аналогично из N-(1,3-дикарбэтоксипропил)-амида моноэтилового эфира α-(2-пирролидон-5-карбоксамидо)-глутаровой к-ты получен тетраэтиловый эфир α-глутамил-α-глутамилглутаминовой к-ты.
И. Шалавина

16820 П. Четвертичные аммониевые соединения (Quaternary ammonium compounds) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166543, 02.02.56

Действием H_2S на алкены с 14—16 атомами С (полимеры пропилена или изобутилена или их сополимеры) получают в-ва, которые вводят в р-цию с CH_2CH_2O в присутствии гидроокиси щел. металла. На образующиеся в-ва действуют HCl при т-ре <70°, затем кипятят продукт с третичным амином (пиридином, хинолином, замещ. пиридинами или хинолинами, имеющими ≤3 заместителей, которыми являются алкилы с 1—3 атомами С), получают соответствующие четвертичные аммониевые соединения.
И. Шалавина

16821 П. Получение нитрилов (Manufacture of nitriles) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 722843, 2.02.55

Патентуемые нитрилы получают р-цией иных органич. нитрилов с карбоновыми к-тами. Применяемые органич. нитрилы, карбоновые к-ты и соответствующие применяемым органич. нитрилам карбоновые к-ты должны иметь более высокие т-ры кипения, чем нитрилы, которые можно получить при нагревании реакционной смеси. Реакционную смесь кипятят или поддерживают при т-ре, близкой к т-ре кипения (напр., кипятят с обратным холодильником), образовавшийся низкокипящий нитрил отделяют последующей фракционной перегонкой. Р-цию можно проводить при атмосферном давлении, но если т-ра кипения нитрила находится за пределами области 100—200°, то р-цию лучше проводить в вакууме или под давлением. Р-цию проводят преимущественно в присутствии кислых катализаторов, напр., *n*-толуолсульфокислоты, H_2SO_4, H_3PO_4 или HCl. В качестве исходных в-в применяют алифатич. или ароматич., насыщ. или ненасыщ. нитрилы, напр. фенилацетонитрил, бензонитрил (I), пропионитрил, капринонитрил, каприлонитрил и капрононитрил. В качестве исходных карбоновых к-т применяют CH_3COOH, пропионовую, каприловую, кротоновую, капроновую, каприновую, фенилуксусную и бензойную к-ты. Фенилацетонитрил и C_2H_5COOH кипятят в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (катализатор), получают пропионитрил; из каприловой к-ты и фенилацетонитрила получают каприлонитрил; кипячением кротоновой к-ты с фенилацетонитрилом получают кротононитрил; кипячением I и масляной к-ты получают бутиронитрил; из фенилацетонитрила с C_6H_5COOH получают I.
В. Уфимцев

16822 П. Производство тиадикарбоновых кислот (Production of thioether dicarboxylic acids) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 735279, 17.08.55

Тиадикарбоновые к-ты получают нагреванием в автоклаве смеси примерно эквимолекулярных кол-в γ-или δ-лактона с тиолактоном при 120—130° в водн. щел. среде. Если лактоны и тиолактоны имеют циклы с различным числом атомов С, то получаются несимметричные тиадикарбоновые к-ты. Процесс можно проводить периодически или непрерывно. γ-Бутиролактон нагревают с γ-бутиротиолактоном во встряхиваемом автоклаве в присутствии водн. р-ра NaOH. После охлаждения смеси подкислением выделяют 4-тиа-1,7-гептандикарбоновую к-ту. Р-ция идет по ур-нию:

$$OCH_2CH_2CH_2C = O + SCH_2CH_2CH_2C = O + 2NaOH \rightarrow S(CH_2CH_2CH_2COONa)_2 + H_2O.$$

В. Красева

16823 П. Очистка эфиров γ,γ'-тиодимасляной кислоты. Цукамото, Кувата, Нарасака (γ·γ'-チオヂ酪酸エステルの精製法. 塚本正，桑田富士夫，奈良坂辰夫) [三菱化成工業株式會社, Mitsubishi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 217, 21.01.55

Эфиры γ,γ'-тиодимасляной к-ты (I, эфир) находят применение в пром-сти синтетич. смол, как добавки, повышающие их морозоустойчивость. Однако недостаточная чистота I, обусловленная примесями сернистых в-в, вела к появлению неприятного запаха и препятствовала получению бесцветного поливинилхлорида. Применяемая до сих пор для очистки I перегонка в вакууме не давала хороших результатов. Предлагаемый способ очистки I, полученного этерификацией γ,γ'-тиодимасляной к-ты (II) соответствующим спиртом, заключается в обработке I щелочью до или после удаления непрореагировавшего спирта и последующей отгонке примесей с водяным паром под уменьшенным давлением. При очистке этим способом применяют крепкий водн. р-р щелочи или сухую щелочь; лучшие результаты получают при обработке I конц. водн. р-ром NaOH при т-ре ~100° в течение нескольких часов после удаления непрореагировавшего спирта: получаемые с выходом ~90% препараты I, добавленные к поливинилхлориду, дают бесцветные смолы, не имеющие неприятного запаха. 40 *г* II, 63 *г* 2-этилгексилового спирта (III), 160 *мл* C_6H_6 и 1 *г* конц. H_2SO_4 нагревают с одновременной отгонкой выделяющейся воды; после окончания р-ции нейтрализуют слабым р-ром NaOH, промывают водой, отгоняют C_6H_6 и непрореагировавший III, после чего прибавляют 15 *мл* 30%-ного р-ра NaOH; отделяют эфирный слой и промывают водой, прибавляют 1 *г* активированного угля (АУ) и пропускают 1 час водяной пар при пониженном давлении (10—20 *мм*), после отделения АУ фильтрованием получают 77 *г* бесцветного 2-этилгексилового эфира II, выход 92%, d_4^{20} 0,963, $n^{20}D$ 1,4670, кислотность 0,01, 40 *г* II, 58 *г* III и 2 *г* конц. H_2SO_4 нагревают при 100—120° 6 час., отгоняя выделяющуюся воду в вакууме; реакционную массу нейтрализуют разб. р-ром NaOH, промывают водой, отгоняют III, прибавляют 50 *мл* 30%-ного р-ра KOH и перемешивают 4 часа при 30—40°, эфирный слой промывают водой, добавляют 1 *г* АУ и пропускают водяной пар. Выделяют 76 *г* 2-этилгексилового эфира II, выход 91%. 40 *г* II, 58 *г* III и 2 *г*

конц. H_2SO_4 нагревают 6 час. при 100—120°, отгоняя в вакууме воду; реакционную массу нейтрализуют разб. NaOH, промывают водой и прибавляют 50 *мл* 30%-ного р-ра KOH; перемешивают 4 часа при 30—40°, отделяют эфирный слой и отгоняют в вакууме непрореагировавший III. Прибавляют 1 *г* АУ и пропускают водяной пар; получают 67 *г* 2-этилгексилового эфира II, выход 80%. 50 *г* II, 45 *г* *н*-C_4H_9OH, 200 *мл* C_6H_6 и 1 *г* *n*-толуолсульфокислоты нагревают до прекращения выделения воды, нейтрализуют, отгоняют C_6H_6 и *н*-C_4H_9OH, добавляют 10 *г* NaOH, перемешивают 30 мин. при 100—120°, удаляют щелочь, промывают водой, прибавляют 1,2 *г* АУ и пропускают водяной пар. Получают 71 *г* бесцветного *н*-бутилового эфира II, выход 92%, d_4^{20} 1,006, $n^{20}D$ 1,4667, кислотность 0,01. 40 *г* II, 57 *г* смеси 5-атомных спиртов, 160 *мл* C_6H_6 и 1 *г* H_2SO_4 нагревают до окончания выделения воды, удаляют C_6H_6 и спирт, добавляют 50 *г* насыщ. р-ра Na_2CO_3, перемешивают 1 час при 80—100°, пропускают водяной пар; выделяют 67 *г* бесцветного эфира d_4^{20} 0,984, $n^{20}D$ 1,4680, кислотность 0,01. В. Каратаев

16824 П. Способ получения аминометилсульфокислот. **Диккерт, Хартаф** (Method for preparing aminomethylsulfonic acids. Dickert Joseph J., Jr, Harthough Howard D.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2721875, 25.10.55

Соединения типа аминометилсульфокислот получают р-цией в разб. водн. кислой среде между SO_2 и продуктами взаимодействия аминосоединений с альдегидами (а именно NH_3 с CH_2O, гексаметилентетрамином NH_4Cl с CH_2O, низшего алкиламина или ариламина, содержащих подвижный атом H, с CH_2O) при 15—80°. В. Уфимцев

16825 П. Непрерывный способ производства тетраметилтиурамсульфида. **Парсонс** (Continuous process for the manufacture of tetramethyl thiuram monosulfide. Parsons Theophilus) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2706205, 12.04.55

Тетраметилтиурамсульфид получают непрерывным смешением ClCN с водн. р-ром Na-диметилдитиокарбамата, причем добавлением щел. буферного в-ва pH реакционной смеси поддерживают на таком уровне, чтобы удаляемый р-р, содержащий продукт р-ции, имел pH 7—9. Л. Герман

16826 П. Способ получения нейтральных смешанных эфиров ортофосфорной кислоты (Process for the production of neutral mixed esters of orthophosphoric acid) [Lankro Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 734768, 10.08.55

Эфиры общей ф-лы $O = P(OR)(OR')(OR^2)$, где R — первичный алкил с 6—12 атомами C, группа CH_2CH_2OR''' (R''' — C_4— C_{12}-алкил) или остаток тетрагидрофурана, а R^1 и R^2 либо одинаковы (фенил или крезил), либо R^1 — хлорированный фенил, а R^2 — фенил или хлорированный фенил, получают р-цией 1 моля $POCl_3$ (I) с 1 *экв* неароматич. первичного спирта и с 2 *экв* какого-либо фенола (Ф), либо последовательно с 1 *экв* одного, а затем 1 *экв* другого Ф. Сначала при 70—90° вводят в р-цию с I (лучше в присутствии металлич. катализатора, напр. Mg) 1 *экв* Ф (при использовании разных Ф — менее реакционноспособный), затем 2-ой *экв* Ф в тех же условиях, после чего продукт прибавляют постепенно к кипящей смеси углеводорода (р-ритель) и 1 *экв* неароматич. спирта или к кипящему неароматич. спирту без р-рителя (при пониженном давлении). 2 моля C_6H_5OH прибавляют к 1 молю I при 70° с такой скоростью, чтобы C_6H_5OH реагировал немедленно. При постепенном прибавлении продукта р-ции к кипящей смеси 2-этилгексилового спирта и C_6H_6 образуется дифенил-2-этилгексилфосфат. Аналогично получают ди-(*о*-хлорфенил)-2-этилгексилфосфат, ди-(2,4-дихлорфенил)-алкилфосфат, где алкил вводят р-цией со смесью первичных спиртов среднего мол. в. 125, содержащей C_{7-9}-спирты и полученной из олефиновой фракции оксосинтеза. Последовательной р-цией 1 моля I с 1 молем *о*-хлорфенола, 1 молем C_6H_5OH и 1 молем тетрагидрофурфурилового спирта получен фенил-*о*-хлорфенилтетрагидрофурфурилфосфат. В. Смит

16827 П. Фосфоноэфиры. **Ладд, Харви** (Phosphono esters. Ladd Elbert C., Harvey Merlin P.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 518. 332, 08.11.55

Смесь диалкилфосфита и алкильного эфира ундециленовой к-ты нагревают в присутствии инициатора р-ции, образующего свободные радикалы (перекисные соединения гидразины, азобензол, металлоорганич. соединения). Получают алкильный эфир 11-(диалкилфосфоно)-ундекановой кислоты. Б. Фабричный

16828 П. Метод производства замещенных тетрамидов пирофосфорной кислоты, производных вторичных алифатических аминов. **Той, Костелло** (Method of making pyrophosphortetraamides of secondary aliphatic amines. Toy Arthur D. F., Costello James R.) [Victor Chemical Works]. Пат. США 2717249, 6.09.55

Указанные тетрамиды получают р-цией *бис*-(диалкиламино)-фосфорилхлорида, дипиперидинфосфорилхлорида или диморфолинфосфорилхлорида с водой и триэтиламином. И. Шалавина

16829 П. Диспропорционирование кремнийорганических соединений. **Блустейн** (Redistribution of organosilanes. Bluestein Ben A.) [General Electric Co.]. Пат. США 2717257, 6.09.55

Непрерывный процесс между предварительно полученными соединениями ф-л $R_m SiCl_{4-m}$ и $R'_n SiCl_{4-n}$ (где R и R′ — алкилы, $m = 1—4$, $n = 0—3$ и может равняться 4, если R и R′ различны) проводят при одновременном пропускании паров этих соединений через реакционную зону (РЗ), т-ру которой поддерживают 250—500° и которая содержит в качестве катализатора галоидоалюминат щел. металла на инертном носителе (в РЗ отсутствует сублимированный катализатор не на носителе). Получаемый продукт непрерывно выводят из РЗ. И. Шалавина

16830 П. Способ производства циклогептатриенов-1,3,5. **Чертел, Халпер** (Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Cycloheptatrienen. Chirtel Joseph Samuel, Halper Walter Marvin) [N. V De Bataafsche Petroleum Maatschappij.]. Пат. ФРГ 937050, 29.12.55

Новый способ получения циклогептатриена-1,3,5 (I), его алкилзамещ. с общим кол-вом атомов C $\leqslant$ 14 (лучше 7—10), а также галоидзамещ. I заключается в изомеризации бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 (II), его дигидропроизводного (IIa), соответствующего алкил- или галоидзамещ. II или тетрациклододекадиена-2,6 (III). Нагретые до 250—350° пары исходного в-ва или их смесь с N_2 или CO_2 пропускают через трубку при 410—490° (лучше 425—475°). Время пребывания в-ва в зоне нагрева тем больше, чем ниже т-ра и составляет 0,5—50 сек. (лучше 1—10 сек.); давл. 0,7—7 *ат*, чаще всего немного выше атмосферного для обеспечения нужной скорости потока. При повышенных давлениях парц. давление паров исходного в-ва регулируют добавкой газов или водяного пара. Повышение т-ры приводит к деструкции исходного в-ва или к образованию изомерных ароматич. производных. Алкилзамещ. I получают при более высокой т-ре, чем I, F-замещ. — при более низкой, Cl-замещ. — при еще более низкой. 1,2,3,4,7,7-гексахлор-замещ. II получают из гексахлорциклопентадиена и $CH_2{=}CHCl$ с отщепле-

нием HCl. Циклопентадиен (IV) и CHCl = CHCl дают 2,3-дихлорзамещ. IIа, который, отщепляя HCl, превращается в 2-хлорзамещ II. II получают нагреванием при 340° IV и C_2H_2; смесь этих в-в может служить исходным для синтеза I в указанных ранее условиях, однако, склонность IV к полимеризации, а C_2H_2 к взрывам делает этот способ менее удобным (как и синтез I из III при 465° и проведении его в течение 10 сек.; в этих условиях I разлагается на II, IV и C_2H_2). Пары II, нагретые до 235°, пропускают в течение 2 сек. через Ni-трубку емк. 45 *мл* при 425° и 850 *мм* рт. ст. Поток отходящих газов охлаждают; продукты с т. кип.<60° остаются в газовой фазе; разгонкой конденсата выделяют I, выход 25—30%, побочные продукты — IV и C_2H_2. Из 2-метилзамещ. II при 465° и времени контакта 2 сек. получают с выходом ~30% 2-метилзамещ. I, т. кип. ~ 130°/634 *мм*, $n^{26}D$ 1,5101, d^{20}_4 0,8755, УФ $\lambda_{макс}$ 260 *mμ* (в CS_2); побочные продукты — 3-метилзамещ. IV, IV, C_2H_2, $CH_3C \equiv CH$ и др. Если последнюю р-цию проводят при 575°, то получают смесь трех ксилолов. Циклогептатриеновые углеводороды могут являться сырьем для смол, мягчителей или р-рителей.
И. Шалавина

16831 П. Бициклические кетоны (Bicyclic ketones) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166678, 9.02.56

Способ восстановительного удаления ОА-группы (А — ацил) из ненасыщ. карбобициклич. в-в, содержащих группировку — C(O)CH(OA) — в качестве части цикла, состоит в р-ции указанного бициклич. соединения с Zn и CH_3COOH. В. Красева

16832 П. Производные нортрициклена и способы их получения (Nortricyclene derivatives and processes for preparing same) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 717010, 20.10.54

Производные нортрициклена общей ф-лы (I) (R и R′— одинаковые или различные радикалы, которыми могут быть галоид, ацил, арил, окси-, меркапто- или карбоксильная группа или группировки OR″ или SR″ причем R может быть также H; R″ — остаток замещ. или незамещ. углеводорода) получают р-цией бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 с галоидом, галоидной к-той, H_2S, органич. в-вом, содержащим галоид или оксигруппу, тиолом или ароматич. углеводородом. Необходимо присутствие кислотных катализаторов, напр. H_2SO_4, H_3PO_4, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, BF_3, $AlCl_3$. $SnCl_4$ и $ZnCl_2$. Т-ра р-ции от 0 до 150°, р-цию можно проводить в р-рителях; одновременно могут образовываться производные бициклогептена и бициклогептана. Получены следующие соединения: 3,5-дихлорнортрициклен (из бициклогептадиена и Cl_2); 3,5-дибромнортрициклен (с применением Br_2 и CCl_4 в качестве р-рителя); 3,5-дийоднортрициклен (из которого обработкой Na-ацетатом в CH_3COOH получают 3,5-нортрициклилдиацетат, а гидролизом последнего р-ром HCl в CH_3OH — нортрициклендиол-3,5); 3-окси-5-хлорнортрициклен (с применением *трет*-бутилгипохлорита в воде, содержащей CH_3COOH); 3-бромнортрициклен (с применением 48%-ной водн. HBr, ненасыщ. примеси удаляют из продукта р-цией с Br_2 в CCl_4); нортрициклeнол-3 (I) (гидролизом 3-бромнортрициклена, р-цией I с 3,5-динитробензойной к-той получают соответствующий сложный эфир I); 3-нортрициклилмеркаптоуксусная к-та (с применением 80%-ного водн. р-ра тиогликолевой к-ты); 3-нортрициклилформиат; 3-нортрициклилацетат (с применением H_2SO_4 в качестве катализатора, гидролизом 3-нортрициклилацетата получают I); 3,5-нортрициклилдиацетат (с применением избытка CH_3COOH и Pb_3O_4 в качестве окислителя); 3-нортрициклилхлорацетат; 3-нортрициклилбензоат; 3-нортрициклилстеарат; 3-метоксинортрициклен (с применением CH_3OH и конц. H_2SO_4 в качестве катализатора); 3-аллилоксинортрициклен (с применением BF_3-эфирата в качестве катализатора); 3-циклогексилоксинортрициклен; 3-бензилоксинортрициклен (с применением в качестве катализатора *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ или BF_3); 3-феноксинортрициклен; 3-нортрициклилциннамат; 3-нортрициклилкротонат; 3-нортрициклилолеат; 3-фенилнортрициклен (с применением C_6H_6 и безводн. $AlCl_3$); 3-толилнортрициклен; 3-хлор-5-ацетилнортрициклен (с применением CH_3COCl и $SnCl_4$ или $ZnCl_2$ в качестве катализатора).
В. Уфимцев

16833 П. Способ производства лактамов из циклических кетонов и азотистоводородной кислоты (Process for the production of lactams from cyclic ketones and hydrazoic acid) [Dynamit A.-G. vorm A. Nobel & Co.]. Англ. пат. 723594, 9.02.55

Лактамы получают р-цией алициклич. кетонов (циклогексана, циклопентанона или бициклич. кетонов) с водн. р-ром NaN_3 (I) и HCl-кислотой при т-ре <30°. Водн. р-р I и циклогексанон одновременно прибавляют по каплям к перемешиваемой и охлаждаемой конц. HCl. Продукт разбавляют, нейтрализуют и экстрагируют ε-капролактам $CHCl_3$ или CH_2Cl_2. Аналогичным способом из метилциклогексанона получают метилкапролактам. Р-р 2,2-*бис*-(4-оксициклогексил)-пропана в $CHCl_3$ и водн. р-р I прибавляют по каплям к охлаждаемой и перемешиваемой конц. HCl, одновременно пропуская HCl-газ. Из продуктов р-ции выделяют дилактам ф-лы $H_2CCH_2NHCOCH_2CH_2CHC(CH_3)_2CHCH_2$-$CH_2NHCOCH_2CH_2$. Продолжительным нагреванием водн. р-ра этого дилактама получают соответствующую диаминодикарбоновую к-ту. Приведено получение ζ-этантолактама из циклогептанона и дилактама из 4,4-диоксодициклогексила. Б. Фабричный

16834 П. Получение *бис*-(оксиарил)-замещенных алканов (Production of bis (hydroxyaryl) substituted alkanes) (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 735216, 17.08.55

Бис-(оксиарил)-алканы, в частности дифенилолпропан, получают р-цией фенольного соединения с карбонильным соединением в кислой среде, в которой отношение фенольного к карбонильному соединению >10 : 1 (лучше 12—15 : 1) в присутствии меркаптана в качестве катализатора присоединения (р-цию можно проводить и без катализатора). В случае надобности р-цию можно осуществлять непрерывно в двух последовательно соединенных аппаратах. Смесь фенола и ацетона в соотношении 10—20 : 1, некоторого кол-ва CH_3SH и HCl непрерывно обрабатывают при разных т-рах в одной или двух реакционных камерах в течение различного времени, достигнутые выходы дифенилолпропана приведены в таблице. В. Уфимцев

16835 П. Способ окисления полиалкилароматических углеводородов и их производных. Сондерс (Process for oxidizing polyalkylaromatic hydrocarbons and derivatives thereof using an acid anhydride catalyst. Saunders Robert H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2727919, 20.12.55

Полиалкилированные ароматич. углеводороды и эфиры карбоновых к-т, полученные окислением из этих углеводородов и содержащие по крайней мере один алкил или частично окисленный алкил, при окислении в жидкой фазе при 80—250° газом, содержащим O_2, в присутствии катализаторов окисления, образуют карбоновые к-ты; добавка ангидридов органич. к-т сокращает индукционный период реакции. В. Смит

16836 П. Получение хлорированных в ядро стиролов. Хейс (Preparation of nuclear chlorinated styrenes.

Hayes John J.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 515907, 23.08.55

Усовершенствование способа произ-ва моноалкенилтригалоид-, моноалкенилтетрагалоид- и моноалкенилпентагалоидбензолов, алкенил которых содержит 2—4 атома С, из соответствующих моноалкил-, моноалкилгалоид- и моноалкилдигалоидбензолов состоит в том, что исходные в-ва подвергают двухстадийному галоидированию, приводящему к замещению атома Н на галоид в алкиле и присоединению 6 атомов галоида в ядро; образующийся продукт дегидрогалоидируют. Трихлорстирол получают хлорированием этилбензола в условиях, приводящих к образованию хлорэтилбензола, который р-цией с жидким Cl_2 превращают в хлорэтилгексахлорбензол, последний подвергают дигидрогалоидированию. И. Шалавина

16837 П. Производство чистого 1,2,4,5-тетрахлорбензола. Уэймер, Ханна (Production of high purity 1,2,4,5-tetra-chlorobenzene. Welmer Paul E., Hanna Aubrey L.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2729685, 3.01.56

1,2,4,5-тетрахлорбензол (I), получаемый обычным способом (хлорированием трихлорбензолов при т-ре ⩾60°), содержащий после перекристаллизации 90—95% I, подвергают дальнейшей очистке не повторными перекристаллизациями, которые ведут к значительным потерям, а промыванием продукта при 0—50° низшим алифатич. одноатомным спиртом, напр. CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7OH, бутанолами, амиловыми спиртами и др. (лучше CH_3OH или C_2H_5OH); кол-во применяемого спирта таково, что его отношение к I составляет 0,07—0,55 : 1. Промывание проводят обычным способом: перемешиванием с промывной жидкостью или без перемешивания с помощью фильтрации или центрифугирования. Получают продукт, содержащий 97% I [если в нем еще осталась промывная жидкость (ПЖ)]; после высушивания получают 99%-ный I, который применяется, в частности, как полупродукт в произ-ве 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной к-ты. К 90—95%-ному I, помещенному во вращающуюся со скоростью 3700—4400 об/мин центрифугу, прибавляют CH_3OH при 27—30°. Центрифугированием ПЖ непрерывно отделяются от твердого в-ва. После вращения в течение 15—900 сек. 97%-ный I удаляют из центрифуги. Если необходимо освободить в-во от оставшейся ПЖ, то I сушат при повышенной т-ре (ниже его т-ры плавления). ПЖ, насыщ. I, после декантации от слоя примесей вновь используют в указанном процессе; этим сокращают потери I. И. Шалавина

16838 П. Способ получения 3-арил-1,1-дихлор-2-метил-1-пропиленов (Method for making 3-aryl-1,1-dichloro-2-methyl-propenes) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 731401, 8.06.55

3-арил-1,1-дихлор-2-метил-1-пропилены получают действием избытка замещ. бензола (заместители — Br, Cl, алкил или алкоксил с 1—4 атомами С) на 2-метил-1,1,3-трихлор-1-пропилен в присутствии $AlCl_3$. Конденсацией 2-метил-1,1,3-трихлор-1-пропилена с C_6H_5Cl, C_6H_5Br, $C_6H_5OCH_3$, $C_6H_5CH_3$ и другими алкил- или алкоксибензолами и фенолами получают соответствующие 3-(замещ. арил)-1,1-дихлор-2-метил-1-пропилены. В. Красева

16839 П. 3-(4-галоидфенил)-1,1-дихлор-2-метил-1-пропилены (Halophenyldichloromethylpropenes) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 720845, 29.12.54

3-(4-хлорфенил)-1,1-дихлор-2-метил 1-пропилен и 3-(4-бромфенил)-1,1-дихлор-2-метил-1-пропилен получают р-цией C_6H_5Cl или C_6H_5Br с 2-метил-1,1,3-трихлор-1-пропиленом в присутствии $AlCl_3$ (катализатор). Приведены примеры. Б. Фабричный

16840 П. 2,5-дихлорфеноляты щелочных металлов (2,5-dichloro alkali phenolate) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 166658, 9.02.56

2,5-дихлорфеноляты щел. металлов получают р-цией гексахлорциклогексана со щелочью в присутствии CH_3OH при т-ре >100° (160—180°) под давлением. В. Красева

16841 П. Производные симметричного триацетилбензола (Derivatives of sym-triacetylbenzene) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 727870, 6.04.55

Моно-, ди- и три-семикарбазоны 1,3,5-триацетилбензола получают растворением этого трикетона в низшем насыщ. алифатич. спирте и прибавлением необходимого кол-ва семикарбазида, преимущественно в форме минер. соли. Приведены примеры получения этих продуктов. В. Уфимцев

16842 П. Производство изофталевой и терефталевой кислот. Ньюби (Production of iso- and tere-phthalic acids. Newby H.) [Chemische Werke Huls]. Англ. пат. 734427, 3.08.55

Изофталевую к-ту (I) или I и терефталевую к-ту получают окислением продукта поликонденсации, приготовленного по Фриделю — Крафтсу из C_6H_6, и дигалоидуглеводорода, HNO_3 при повышенных т-ре и давлении. В качестве исходных в-в указаны дихлорэтан и 1,4-дихлорбутан; в качестве катализатора р-ции Фриделя — Крафтса указан $AlCl_3$. В качестве катализатора при окислении HNO_3 применяют соединения металлов, растворимые в реакционной смеси, напр. NH_4-ванадат. В зависимости от степени конденсации продукта р-ции C_6H_6 с $C_2H_4Cl_2$ в присутствии $AlCl_3$ при окислении получают I и C_6H_5COOH или I и терефталевую к-ту. В. Красева

16843 П. Получение замещенных фталидов. Кушнер (Preparation of substituted phthalides. Kushner Samuel) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2722533, 1.11.55

Фталид общей ф-лы (I), где R—H или низший алкил, получают нагреванием соответствующего 1-алкокси-2-циан-3-(α-оксиэтил)-бензола с по крайней мере стехиометрич. кол-вом воды при 40—140° в присутствии гидролизующего агента (минер. к-та или основание). В. Смит

RO … I … CH_3 … O … C=O

16844 П. Способ получения многоосновных ароматических карбоновых кислот (Process for the manufacture of polybasic aromatic carboxylic acids) [Henkel & Cie, Ges.]. Англ. пат. 733322, 6.07.55

Многоосновные ароматич. карбоновые к-ты получают конденсацией по известному способу C_6H_6 или его гомологов с дихлорэтаном в присутствии катализаторов (К) Фриделя — Крафтса с образованием высокомолекулярных продуктов и окислением полученных в-в до многоосновных карбоновых к-т. При применении $AlCl_3$ в качестве К длина цепей этих соединений, в которых бензольные ядра связаны CH_2CH_2-группами, зависит от молекулярного соотношения дихлорэтана к C_6H_6 в исходной смеси. Длина цепи увеличивается при соотношении ∼1, но для получения дикарбоновых к-т лучше иметь соотношение <1, причем получаются продукты со средним мол. в. ⩾800. Т-ру р-ции поддерживают таким образом, чтобы наблюдалось постоянное выделение HCl. Продукты р-ции окисляют одним из трех способов: воздухом при 100—150° в присутствии тяжелого металла в качестве К, кипящей HNO_3 в присутствии ванадиевой к-ты в качестве К, или смесью бихромата и H_2SO_4 при 100—150°. К-ты, содержащиеся в продуктах окисления, можно разделить фракционной кристаллизацией или перегонкой (после превращения их в сложные эфиры). Кроме поликарбоновых к-т получают небольшие кол-ва бензойной, терефталевой и изофталевой к-т. При применении толуола и окислении продуктов его конденсации получают трикарбоновые к-ты. Небольшой избыток

дихлорэтана приводит к образованию поперечных связей между цепями и увеличению кол-ва трикарбоновых к-т, образующихся при окислении. Последующая р-ция продуктов конденсации с толуолом до их окисления уменьшает кол-во образующейся бензойной к-ты и увеличивает выходы дикарбоновых к-т. В примерах описано: конденсация C_6H_6 с дихлорэтаном и получение смеси изофталевой и терефталевой к-т при окислении продуктов конденсации HNO_3; окисление продуктов конденсации C_6H_6 с дихлорэтаном действием O_2 в присутствии $Co(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ в качестве К. В. Уфимцев

16845 П. Способ получения новых производных 4,4-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты (Menetelmä 4,4′-diaminostilbeeni-disulfonihapon-(2,2′) uusien johdannaisten valmistamiseksi) [Ciba Société An.]. Фин. пат. 26806, 10.02.54

Приведен способ получения производных 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты или их солей (те и другие не обладают свойствами красителей) общей ф-лы (I), где R′= —N =C(X)N=C(W)NC, а R²= =—C = NC(Y) = NC(Z) = N, W — аминогруппа, в которой, по крайней мере, 1 атом Н замещен на алкил, оксиалкил, группу RNR′R″ (R= =алкилен, R′ и R″ = =алкилы) или гетероциклич. остаток, X= =Cl или Br, Y и Z= = NH_2-группа или остаток первичного или вторичного амина (Y, кроме того, может быть атомом Cl или Br), если W и Z представляют собой замещ. по крайней мере одним оксиэтильным остатком аминогруппу, то X может быть только атомом Cl. Способ состоит в том, что 2 моля цианурхлорида или цианурбромида вводят в любом порядке в р-цию с: а) 1 молем 4,4′-диаминостильбен-2.2′-дисульфокислоты или ее водорастворимой соли; б) 1 молем алкиламина, диалкиламина, оксиалкиламина, ди-(оксиалкил)-амина, N′N′-диалкилалкилендиамина или гетероциклич. амина; в) 1—2 молями NH_3, первичного или вторичного амина. При этом компоненты р-ции следует выбирать так, чтобы не образовывались в-ва, в которых X и Y — атомы Cl, а W и Z— замещ. оксиэтильными остатками аминогруппы. Б. Фабричный

16846 П. Производство органических гидроперекисей. Хокинс, Куин, Солт (Manufacture of organic oxidation products. Hawkins Edwin G. E., Quin Denis C., Salt Francis E.) [Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 515704, 16.08.55

Гидроперекиси *п*- и *м*-диизопропилбензола получают окислением диизопропилбензола O_2-содержащими газами при 110—140° в гомог. жидкой фазе при отсутствии иных, чем органич. перекиси, катализаторов окисления. Большую часть дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола (I) отфильтровывают от холодной жидкой реакционной смеси, добавляют к фильтрату жидкий углеводород, в котором I не растворима (C_6H_6, петр. эфир), и отделяют выпавшую в осадок I. Обрабатывая оставшийся р-р, содержащий дигидроперекись *м*-диизопропилбензола, моногидроперекиси *п*-диизопропилбензола и *м*-диизопропилбензола, водн. NaOH (конц-ия $\leqslant$10%), экстрагируют дигидроперекись *м*-диизопропилбензола. Оставшуюся смесь обрабатывают водн. р-ром NaOH (конц-ия >15%), при этом выпадает в осадок Na-соль моногидроперекиси *п*-диизопропилбензола. Моногидроперекись *м*-диизопропилбензола выделяют из ее р-ра в непрореагировавшем диизопропилбензоле. И. Шалавина

16847 П. Способ получения эфиров или тиоэфиров неорганических кислот (Process for the production of esters or thioesters of inorganic acids) [Kali-Chemie A.-G.]. Англ. пат. 738703, 19.10.55

Эфиры или тиоэфиры минер. к-т получают р-цией при 180—360° фторидов или фторсодержащих комплексов, имеющих кислую р-цию, элементов III—V групп периодической системы (В, Si, Ti, Zr, P, As, Sb) с алкоголятами или фенолятами (в частности, крезолятами, ксиленолятами и фенилфенолятами) или с соответствующими тиоалкоголятами или тиоалкоголятами металлов II или III группы (Mg, Ca, Al), а также со смешанными алкоголятами, напр. Mg — Al-этилатом. Р-цию можно вести под давлением и лучше в присутствии р-рителей. Отмечено применение BF_3, SiF_4, TiF_4, AsF_3, KBF_4, Na_2SiF_4, K_2TiF_6, $KAsF_4$. Получаемые эфиры либо отгоняют, либо экстрагируют р-рителями (C_6H_6, трихлорэтилен или эфир) и могут использовать в лаках, маслах, теплоносителях, лубрикантах и силиконах. Приведены примеры получения эфиров нагреванием Na_2SiF_6 с Al-этилатом (I), фенолятом, крезолятом и тиофенолятом Al, этилатами Mg и Ca или фенолятом Mg; K_2TiF_6 с I и фенолятом Ca; KBF_4 с I; AsF_3 с I; SiF_4 с I. В. Смит

16848 П. Производство 4-хлор-2-фторанизола. Хед (Production of aromatic fluorides. Head James D.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2705730, 5.04.55

Способ превращения 3-хлор-6-метоксибензолдиазонийфторбората (I) в 4-хлор-2-фторанизол состоит в непрерывном введении твердого I во вращающийся никелевый барабан, нагретый до 290—310°, причем I распределяется по барабану тонким слоем, отборе продуктов р-ции, обработке их 5%-ным водн. NaOH и отделении 4-хлор-2-фторанизола от водн. слоя. Приведен рисунок аппарата. Л. Герман

16849 П. Способ производства 2,4,5-трихлорфеноксиалкилкарбоновых кислот или их солей и эфиров (Method of producing 2,4,5-trichlorophenoxyalkane carboxylic acid or salts or esters thereof) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Англ. пат. 729854, 4.05.55

2,4,5-трихлорфеноксиалкилкарбоновые к-ты, их эфиры или соли получают хлорированием 2,5-дихлорфеноксиалкилкарбоновых к-т, их эфиров или солей, напр. введением Cl_2 в р-р исходного в-ва, в CH_3COOH или $C_6H_5NO_2$. Для получения эфиров или солей 2,4,5-трихлорфеноксиалкилкарбоновых к-т можно готовить сначала свободные к-ты, а затем превращать их в эфиры или соли. 2,5-дихлорфеноксикарбоновые к-ты, их эфиры или соли удобно получать превращением гексахлорциклогексана в 1,2,4-трихлорбензол, обработкой последнего спирт. р-ром гидроокиси щел. металла и р-цией полученного 2,5-дихлорфенола с моногалоидированной алкилкарбоновой к-той, ее эфиром или солью. 2,5-дихлорфеноксиуксусную к-ту хлорируют в среде CH_3COOH (или $C_6H_5NO_2$), получают 2,4,5-трихлорфеноксиуксусную к-ту. Хлорированием этилового эфира 2,5-дихлорфеноксиуксусной к-ты получают этиловый эфир 2,4.5-трихлорфеноксиуксусной к-ты; хлорированием 1-(2,5-дихлорфенокси)-1-метилпропионовой к-ты получают 1-(2,4,5-трихлорфенокси)-1-метилпропионовую к-ту. Б. Фабричный

16850 П. Способ производства аминоалкильных эфиров аминооксибензойных кислот (Process for the production of aminoalkyl esters of aminohydroxybenzoic acids) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Англ. пат. 722943, 2.02.55

Указанные эфиры получают восстановлением H_2 в присутствии Pt-или Pd-катализатора галоидалкильных эфиров нитрооксибензойных к-т в соответствующие эфиры аминооксибензойных к-т с последующей

р-цией образовавшегося эфира с первичным или вторичным амином. 4-Нитро-2-оксибензойную к-ту этерифицируют этиленхлоргидрином в присутствии H_2SO_4, образующийся хлорэтиловый эфир восстанавливают H_2 в присутствии PtO_2-катализатора, получая хлорэтиловый эфир 4-амино-2-оксибензойной к-ты (I к-та). Этот эфир обрабатывают $(C_2H_5)_2NH$ или пиперидином; получают соответствующие аминоэфиры I. 5-Нитро-2-оксибензойную к-ту этерифицируют этиленхлоргидрином, получаемый хлорэтиловый эфир восстанавливают H_2 в присутствии Pd-черни, продукт обрабатывают $(C_2H_5)_2NH$; получают диэтиламиноэтиловый эфир 5-амино-2-оксибензойной к-ты. Б. Фабричный

16851 П. 2,4-Дихлор-5-метилфеноксиуксусная кислота (2,4-dichloro-5-methylphenoxyacetic acid) [Monsanto Chemicals, Ltd.]. Англ. пат. 723129, 2.02.55

Свободную 2,4-дихлор-5-метилфеноксиуксусную к-ту получают конденсацией $ClCH_2COOH$ с 2,4-дихлор-5-метилфенолом в щел. р-ре и последующим подкислением реакционной смеси. Соли и эфиры этой к-ты получают обычным методом. Получены метиловый, этиловый, пропиловый и изопропиловый эфиры, соли Na, K и NH_4, а также аминов, напр. ди- и триэтиламина, моноизопропиламина, ди- и триэтаноламина. Приведены примеры получения свободной к-ты, ее Na-соли и соли с диэтиламином, а также ее изопропилового эфира. 2,4-дихлор-5-метилфенол получают хлорированием *м*-крезола Cl_2 или SO_2Cl_2. Б. Фабричный

16852 П. 4,4'-*бис*-(Трифторметилфенилкарбамидо)-2,2'-стильбендисульфокислота. М ё с с и н г е р (Brightening agents comprising 4'4-bis-(trifluoromethylphenyl carbamido)-2,2'-stilbene sulfonic acid. M o e s s i n g e r J o h n C r a r l e s) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2720538, 11.10.55 Предложены оптически отбеливающие в-ва общей ф-лы

$[CF_3C_6H_3(R)NHCONH-C_6H_3(SO_3H)-CH=]_2$ (I)

(I) (R — H, метокси-, фенокси-, хлорфенокси-, толилокси-, циан-, нитро или трифторметильная группа или галоид), а также соли этих в-в. В. Уфимцев

16853 П. Получение трифенилфосфина. П е д л о у, У и н н, Б е р н е т т (Process of preparing triphenyl phosphine. P e d l o w G e o r g e W., W y n n R o b e r t W., B u r n e t t e L l e w e l l y n W.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 516306, 6.09.55

Метод состоит в кипячении смеси хлорбензола и Mg-стружек при 90 — 100° и медленном прибавлении PCl_3 с такой скоростью, чтобы в смеси всегда присутствовал небольшой избыток фенилмагнийхлорида. Г. Швехгеймер

16854 П. Способ получения N'-алкилпроизводных 4-аминонафталинсульфамида-1. К а т о, Х и я м а, К а н э к о, В а т и (4- アミノナフタリン・スルホンアミド N_1アルキル誘導體の製法. 加藤貞武, 檜山實, 金子秀彦,和智恒雄)[大日本製薬株式會社,Dai Nihon Seiyaku Kabushiki Kaisha].Япон. пат. 876, 11.02.56

N'-алкилпроизводные 4-аминонафталинсульфамида-1 получают алкилированием 4-ацетиламинонафталинсульфамида-1 (I) действием галоидного алкила и последующим отщеплением ацетильного остатка. К перемешиваемому р-ру 13,2 *г* I и 2,5 *г* NaOH в 100 *мл* воды приливают по каплям 7,1 *г* CH_3J и несколько часов перемешивают до окончания р-ции. Выделившийся осадок по охлаждении отфильтровывают, промывают водой и растворяют в воде с прибавлением водн. р-ра NaOH до pH 9. Полученный р-р обесцвечивают активированным углем (АУ), фильтруют, к фильтрату прибавляют CH_3COOH до кислой р-ции, осадок отфильтровывают и промывают водой, получают 2,5 *г* 4-ацетиламинонафталинсульфометиламида-1. 2 *г* полученного продукта, 30 *мл* спирта и 6 *мл* конц. HCl нагревают 20 мин. на водяной бане, разбавляют 150 *мл* воды, нетр-цией NaOH выделяют и отфильтровывают 1,2 *г* 4-аминонафталинсульфометиламида-1, мелкие пластинки, т. пл. 184—185° (из разб. сп.). К р-ру 13,2 *г* I в 100 *мл* ацетона прибавляют 6,3 *г* 40%-ного водн. NaOH, затем постепенно приливают 6,8 *г* C_3H_7Br, размешивают несколько часов под обратным холодильником, отгоняют ацетон, прибавляют 100 *мл* воды и водн. р-ра NaOH до pH 9, обесцвечивают АУ и фильтруют. Фильтрат подкисляют CH_3COOH, осадок отфильтровывают и промывают водой, получают 6,6 *г* 4-ацетиламинонафталинсульфопропиламида-1, гидролизом которого получают 5 *г* 4-аминонафталинсульфопропиламида-1, мелкие пластинки, т. пл. 178—179° (из разб. сп.). К р-ру 13,2 *г* I в 60 *мл* пиридина при нагревании прибавляют 7,5 *г* C_4H_9Br, нагревают на водяной бане несколько часов, оставляют на 12 час., нейтрализуют 200 *мл* 5%-ной HCl, перемешивают выделившиеся кристаллы, отфильтровывают, промывают осадок водой и вновь растворяют в воде с прибавлением NaOH до pH 9. Полученный р-р обесцвечивают прибавлением АУ, фильтруют, подкислением фильтрата CH_3COOH выделяют осадок, который фильтруют и промывают водой. Получают 12 *г* 4-ацетиламинонафталинсульфобутиламида-1, гидролизом которого получают 8 *г* 4-аминонафталинсульфобутиламида-1, мелкие пластинки, т. пл. 175—176° (из разб. сп.). В. Уфимцев

16855 П. Способ получения лактонов (2-кето-3-галоид-8-окси-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусной кислоты и ее гомологов. А б э, Х а р у к а в а, И с и к а в а, М и к и, К а к у, Т о г а (2—ケト—3—ハロゲノ—8—ハイドロキシ—10—メチル—2·3·4·5·6·7·8·9·10—オクタハイドロナフチル—(7)—酢酸クラトン及びその同族體の製造法. 阿部泰夫, 春川忠二, 石川尙, 三木卓一, 角正夫, 梅正), [武田薬品工業株式會社, Takeda Jakihin. Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 833, 18.02.54

Лактоны (2-кето-3-галоид-8-окси-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусной к-ты и ее гомологов общей ф-лы (I) (R' и R'' — алкил; X — галоид) получают галоидированием в положение 3 соответствующих лактонов (2-кето-8-окси-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусной к-ты и ее гомологов общей ф-лы (I; X — H). К р-ру 1,2 *г* лактона α-(2-кето-8-окси-1, 10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты в 100 *мл* эфира приливают по каплям 0,8 *г* Br_2 в 10 *мл* лед. CH_3COOH, затем 40 мин. кипятят на водяной бане до прекращения удаления паров Br_2, при небольшом разрежении отгоняют эфир и разбавлением р-ра водой выделяют 0,4 *г* лактона α-(2-кето-3-бром-8-окси-1, 10-диметил-2, 3,4,5,6, 7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты, мелкие столбики, т. пл. 107° (из CH_3OH). К р-ру 0,2 *г* лактона (2-кето-8-окси-1, 10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусной к-ты в 10 *мл* эфира приливают 0,2 *мл* лед. CH_3COOH, кипячением в течение 30 мин. удаляют избыток Br_2, реакционный р-р промывают водой и отгонкой эфира выделяют 0,1 *г* лактона (2-кето-3-бром-8-окси-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусной к-ты, ромбики, т. пл. 112° (из CH_3OH). В. Уфимцев

16856 П. Производство антранилвиниловых эфиров (Production of anthranyl vinyl ethers) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 726425, 16.03.55

Способ состоит во взаимодействии ацетилена (I) с антроном или антранолом-9, а также их моно- или поли-

алкильных производных, имеющих алкильные группы, соединенные с ароматич. ядром, в присутствии Zn- или Cd-соли карбоновой к-ты. Р-цию лучше проводить при 100—300° и парц. давлении C_2H_2 10—25 *am*, в присутствии индифферентного газа. Содержание I не должно быть >70% об.%. Р-цию можно проводить в присутствии р-рителей (C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, ксилол, тетрагидрофуран, диоксан). Подходящими катализаторами являются Zn- или Cd-соли стеариновой, уксусной, муравьиной, пропионовой, масляной, валериановой, α-метилвалериановой, олеиновой, абиетиновой и нафтеновых к-т. Описано получение антранилвинилового эфира р-цией I с антроном в присутствии Zn-стеарата, Zn-ацетата, Cd-стеарата, получение антранилвинилового эфира р-цией I с антранолом-9. В качестве побочных продуктов образуются небольшие кол-ва диантрона и антрахинона. 1,4-Диметилантранил-9-виниловый эфир получают р-цией 1,4-диметилантрона с I в присутствии Zn-стеарата. Б. Фабричный

16857 П. Способ получения 2-(α-ациламидоэтил)-3,4-*бис*-(ацилоксиметил)-фуранов (Fremgangsmåde til fremstilling af 2-(α-acylamidoaetyl)-3, 4-bis (acyloxymetyl) furan) [A/S Sadolin & Holmblad]. Дат. пат. 80787, 3.04.56

2-(α-ациламидоэтил)-3,4-*бис*-ацетоксиметилфураны общей ф-лы $OCH=C(CH_2OR)C(CH_2OR)=CCH(CH_3)NHR$, где R — одинаковые или различные ацильные группы, получают восстановлением оксима 2-ацетил-3,4-*бис*-оксиметилфурана или оксима 2-ацетил-3,4-*бис*-(ацилоксиметил)-фурана в присутствии катализатора гидрирования и ангидрида алифатич. к-ты. 2,5 *г* оксима 2-ацетил-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фурана в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ встряхивают с 0,4 *г* скелетного Ni при 100 *ат* и 70—80°. Р-р фильтруют, р-ритель отгоняют в вакууме (под конец при 60—70°/0,1 *мм*). Остаток промывают эфиром. Выход 2-(α-ацетиламинометил)-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фурана 91%, т. пл. 95—96° (из смеси эф. с бзл.). Продукт можно выделить также перегонкой в вакууме, т. кип. 170—190°/0,1 *мм*, выход 79%. 2-(α-ациламидоэтил)-3,4-*бис*-(ацилоксиметил)-фураны являются промежуточными в-вами, в частности для синтеза витамина B_6. Б. Фабричный

16858 П. Получение гетероциклических соединений (Preparation heterocyclic compounds) [Olin Matheieson Chemical Corp. formerly Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 739022, 26.10.55

1,3-диоксоланы получают р-цией гликолей, имеющих OH-группы при соседних атомах C, с карбонильным соединением в присутствии кислой катионообменной смолы при т-ре 50—150°. Лучше применять избыток гликоля, кол-во смолы в зоне р-ции должно быть 5—10 вес.% от кол-ва реакционной смеси. Можно применять р-рители: гликоль, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, петр. эфир. Лучше применять сульфированные смолы, но можно использовать и катионообменные смолы, содержащие карбоксильные или фенольные группы или остатки фосфорной к-ты. Приведены примеры получения 1,3-диоксолана и следующих замещ. диоксоланов-1,3: 2-пропил-,2-(1-этилпентил)-, 2-амил-, 2-изопропил-, 2-метил-2-изопропил-, 2,2-пентаметилен-, 2-фурил-, 2-(2-метоксиэтил)-, 2-(1-этилпентенил-1)-, 2-хлорметил-, 2-метил-2-карбэтоксиметил-, 4-метил-, 4,5-диметил-, 2-(1-этилпропил)-4-метил-, 2-пропил-4-метил-. Описано *бис*-соединение, полученное р-цией этиленгликоля с глиоксалем. Б. Фабричный

16859 П. Способ получения 4-оксикумаринов и 1-тио-4-оксикумаринов. Циглер (Verfahren zur Herstellung von 4-Oxycumarinen und 1-Thio-4-oxycumarinen. Ziegler Erich) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 938847, 9.02.56

4-Оксикумарины и 1-тио-4-оксикумарины общей ф-лы $RC(OH)=C(R')COX$ (R — незамещ. или замещ. галоидом и (или) алкилом *о*-арилен; R′ — H, алкил или незамещ. или замещ. галоидом и (или) алкилом арил; X — O или S) получают нагреванием диарилового эфира малоновой к-ты общей ф-лы $R'CH(COXR)_2$ (R — незамещ. или замещ. галоидом и (или) алкилом арил, содержащий по крайней мере одно свободное орто-положение по отношению к X) с $AlCl_3$ при т-ре ≥160° или нагреванием 1 моля малоновой к-ты общей ф-лы $R'CH(COOH)_2$ сначала с ~2 молями ароматич. окси- или меркаптосоединения и по крайней мере с 2 молями $POCl_3$, после чего к реакционной массе прибавляют по крайней мере 2 моля $AlCl_3$ и нагревают при т-ре ≥160°. 18,8 ч. фенола и 10,4 ч. малоновой к-ты (I) кипятят 30 мин. с 17,5 объемн. ч. $POCl_3$, по охлаждении промывают большим кол-вом воды, промывают встряхиванием с 10%-ным р-ром NaOH и отфильтровывают дифениловый эфир I, выход 84%, т. пл. 49° (из разб. сп.) 12,8 ч. дифенилового эфира I и 13,2 ч. $AlCl_3$ при размешивании нагревают 25 мин. при 180—185°, охлаждают и разлагают смесью льда и HCl-к-ты, слегка подогревая на водяной бане, и очищают полученный 4-оксикумарин растворением в 10%-ном р-ре NaOH и осаждением HCl-к-той, выход 85%, т. пл. 206° (из воды или разб. сп.). 7,5 ч. фенола и 5,2 ч. I нагревают с 8,75 объемн. ч. $POCl_3$ 30 мин. при 100°, при размешивании прибавляют 6,6 ч. $AlCl_3$ и нагревают 20 мин. при 180—185°, выделяют 4-оксикумарин, как указано выше. Аналогично из I и *п*-крезола получают ди-(*п*-толиловый эфир) I, выход 92%, т. пл. 69° (из разб. сп.); из этилмалоновой к-ты (II) и фенола — дифениловый эфир II, выход 71%, т. кип. 215°/17 *мм*; из I и тиофенола — S,S-дифениловый эфир дитиомалоновой к-ты, т. пл. 94° (из сп.). Аналогично нагреванием соответствующих эфиров малоновой к-ты и ее производных с $AlCl_3$ получают (приведены полученное в-во и его т-ра плавления, длительность в минутах и т-ра р-ции): 1-тио-III (III — 4-оксикумарин), 207—208° (из хлорбензола), 15 мин., 190°; 6-метил-III, выход 96%, 240° (из разб. сп.), 20, 180—185°; 3-этил-III, выход 74%, 154° (из сп. и воды), 15, 210°; 8-метил-III, 223°, 15, 190°; 6,7-диметил-III, 243°, 15, 180°; 6-хлор-8-метил-III, 280°, 15, 180°; 6-хлор-III, 264°, 15, 180°; 6,7-дихлор-III, 268°, 25, 180—190°; 6-бром-III, 276°, 15, 185—190°; 6-фенил-III, 257°, 15, 210—225; 5,6-бензо-III, 281°, 7, 180°; 7,8-бензо-III, 276°; 8, 160°; 3-метил-III, 226°, 15, 200°; 3-*н*-пропил-III, 139°, 15, 210°; 3-*н*-бутил-III, 157°, 15, 195°; 3-*н*-амил-III, 135°, 20, 195°; 3-*н*-гексил-III, 150°, 18, 195°; 3-фенил-III, 229°, 10, 190°. В. Уфимцев

16860 П. Способ получения 4-амино-5-кето-1,3,4,5-тетрагидробенз (cd)-индола (Fremgangsmåde til fremstilling af 4-amino-5-keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd) indol) [Sandoz A.-G.]. Дат. пат. 78498, 29.11.54

5-кето-1,3,4,5-тетрагидробенз(cd)-индол обрабатывают алкилнитритом в присутствии щел. металла, после чего 4-нитрозо-5-кето-1,3,4,5-тетрагидробенз(cd)-индол непосредственно восстанавливают в 4-амино-5-кето-1,3,4,5-тетрагидробенз(cd)-индол (I). К р-ру 1,92 *г* калия в 160 *мл* абс. *трет*-бутилового спирта добавляют 8,0 *г* 5-кето-1,3,4,5-тетрагидробенз(cd)-индола, р-р нагревают 15 мин. при 60°. После охлаждения до 20° к р-ру прибавляют по каплям 10 *мл* амилнитрита. Реакционную смесь перемешивают 30 мин. (выпадает желто-коричневый осадок), сюда же добавляют 150 *мл* ледяной воды и 80 *мл* лед. CH_3COOH. При т-ре от 0 до 5° в смесь вводят 15 *г* Zn-пыли и р-р перемешивают 15 мин. Полученный таким способом р-р аминокетона может быть непосредственно переработан дальше (напр., в устойчивый хлоргидрат) следующим способом: р-р отфильтровывают от Zn-пыли к фильтрату

добавляют 100 *мл* 2 н. HCl, смесь экстрагируют эфиром для удаления нейтр. в-в. После упаривания профильтрованного через уголь р-ра и длительного охлаждения выкристаллизовывается ~5 *г* хлоргидрата. После перекристаллизации из C_2H_5OH получают ~3,5 *г* чистого продукта с т. пл. 146° (разл.). Приведено получение ацетильного производного I, т. пл. 207—209° (из CH_2Cl_2) и *n*-нитрофенилгидразона I, т. пл. 263—264° (из разб. сп.). I является промежуточным в-вом для синтеза соединений, обладающих действием лизергиновой к-ты. М. Нагорский

16861 П. Способ получения производных 2-арилиндолов. **Шиндлер, Хефлигер** (Förfarande för framställning av basiska derivat av 2-aryl-indoler. Schindler W., Häfliger F.) [J. R. Geigy A.-G.]. Швед. пат. 150471, 28.06.55

Соединения общей ф-лы (I), где R — H или низший алкил, причем соединение I может быть гидрированным в положении 2—3, Y—фенил или нафтил, которые могут содержать заместители: галоиды, низшие алкилы, алкокси- или оксигруппы, Y может также быть фенилом, замещ. три- или тетраэтиленовым остатком; Z′— H, галоид, низший алкил, алкокси- или оксигруппа, Z″— H, галоид или низший алкил, вводят при повышенной т-ре в р-цию с солью 2-галоидметилимидазолина общей ф-лы $XCH_2C = NCH_2CH_2NH$, где X — галоид. Полученные в-ва, содержащие алкоксигруппу, в случае надобности гидролизом превращают в в-ва, содержащие оксигруппу. Б. Фабричный

16862 П. 1-амино-3-иминоизоиндоленины. **Рёш, Вольф, Фольман** (l-Amino-3-imino-isoindolenines. Rösch Georg, Wolf Walther, Vollmann Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2727043, 13.12.55

Нагреванием при 140—200° *о*-фенилендикарбоновых к-т, их ангидридов, амидов или имидов с мочевиной или биуретом, молибдатом или фосфатом NH_4 и с по крайней мере эквимолекулярным кол-вом NH_4NO_3 или NH_4Cl, считая на взятое *о*-фениленовое соединение, получают 1-амино-3-иминоизоиндоленины. И. Шалавина

16863 П. Производные хинолина (Quinoline derivatives) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 726568, 23.03.55

α,ω-дихинолиламиноалканы получают конденсацией α,ω-диаминоалканов, содержащих > 2 атомов C, с хинолином, галоидированным в положении 4, который в положении 2 или 3 может содержать CH_3-группу, а в положении 6,7 или 8 — галоид или OCH_3-группу. 4,7-дихлорхинолин конденсируют с $H_2N(CH_2)_6NH_2$, получают 1,6-ди-(7¹-хлорхинолил-4¹-амино)-гексан, который выделяют в виде его хлоргидрата. Аналогично получают α-,ω-производные пропана, бутана, пентана, гептана, октана и декана. Описано получение 1,4-ди-(7¹-йодхинолил-4¹-амино)-бутана и других производных, имеющих в положении 2 или 3 хинолиновых ядер CH_3-группу, а также производных, содержащих в положении 6 или 8 Cl или CH_3-группу. Приведены т-ры плавления ряда продуктов. Б. Фабричный

16864 П. Способ получения производных пиримидина (Procédé de fabrication de dérivés de la pyrimidine) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1065245, 21.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 965 (франц.)]

Соединения общих ф-л (I) или (II) R(R′)C — CO — NR″ — CHOR‴— NH — CO I; R (R′)C — CO — NR″— CH = N — CO II (R — моноциклич. карбоциклич. остаток или алкилен, содержащий более 3 атомов C; R′— алкил или алкилен, содержащий более 3 атомов C; R″ — H или алкил, содержащий более 4 атомов C; R‴— алкил, алкилен или аралкил) подвергают восстановлению или восстанавливают гидраты или соли соединений ф-лы II. Ю. В.

16865 П. Гетероциклические соединения и способ их получения (Heterocyclic compounds and methods for obtaining same) [Parke Davis & Co]. Англ. пат. 721417, 5.01.55

Амиды, уреиды и сульфамиды 1-фенил-4-алкилпиперазинов получают превращением соответствующих 4-алкиламинов в амиды, уреиды или сульфамиды при обработке к-тами, их ангидридами, хлорангидридами или сложными эфирами, алкилизоцианатами, цианатами щел. металлов или сульфохлоридами. В примерах описано превращение 4-фенилпиперазинов, замещ. в положении 1 3-аминопропильной, 5-аминоамильной или 2-аминопропильной группами, при р-ции с $HCOOC_2H_5$, $Cl_2CHCOOCH_3$, метансульфохлоридом, C_6H_5COCl, HCOOH, $(CH_3CO)_2O$, KCNO, циклогексилкарбоновой к-той, 6-циклогексилкапроновой к-той, $C_6H_5CH_2COOH$ или бензолсульфохлоридом с образованием соответствующих амидов, уреидов или сульфамидов. Указаны т-ры плавления некоторых других продуктов, в том числе соответствующих амидов пропионовой к-ты. В. Уфимцев

16866 П. Дикарбоновые производные гетероциклического ряда (Dicarboxylic derivatives of the heterocyclic series) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Англ. пат. 727246, 30.03.55

Диацетильные производные гетероциклич. ряда получают нагреванием сложных эфиров N,N′-уреидодиуксусных к-т с хлорангидридами алифатич. дикарбоновых к-т, у которых карбоксильные группы связаны или непосредственно друг с другом или через замещ. или незамещ. метиленовую группу между ними. В частности, патентуются соединения общей ф-лы OCRCON-(CH₂COOR′)CON — CH₂COOR′ (R — C — C -связь или замещ. или незамещ. метиленовая группа; R′—алкил). Напр., диэтиловый эфир оксалилмочевины-N,N′-диуксусной к-ты ф-лы $COCON(CH_2COOC_2H_5)CONCH_2COOC_2H_5$ получают нагреванием диэтилового эфира N,N′-уреидодиуксусной к-ты, суспендированного в C_6H_6, с оксалилхлоридом до прекращения выделения HCl; соединение ф-лы $COCH_2CON(CH_2COOC_2H_5)CONCH_2COOC_2H_5$ получают кипячением в среде C_6H_6 диэтилового эфира N,N′-уреидодиуксусной к-ты с хлорангидридом малоновой к-ты. В. Уфимцев

16867 П. Производство меламина (Manufacture of melamine) [Cassella Farbwerke Mainkur A.- G.]. Англ. пат. 732989, 6.07.55

Меламин получают медленным введением р-ра или смеси дициандиамида с жидким NH_3, предварительно нагретой до т-ры <150°, в реактор с мешалкой, подогретый до 150—220° и поддерживаемый при этой т-ре, причем непрерывным удалением NH_3 поддерживают давление <60 *ат*. Меламин удаляют из реактора в виде порошка по окончании р-ции, либо непрерывно (или через короткие интервалы времени) с помощью винтового транспортера или других спец. приспособлений. В примерах указано проведение процесса при 170—175° и 45—50 *ат*; 170—180° и 35—40 *ат*; 180° с подъемом т-ры до 190—195° и 50 *ат* с подогревом реагентов до 80°; 220° и 50 *ат* с подогревом реагентов до 140—150°. В. Смит

16868 П. Синтез бензгуанамина. **Солсбери** (Synthesis of benzoguanamine. Salsbury Jason

М.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509640, 1.02.55

Усовершенствование производственного способа получения бензгуанамина нагреванием эквимолярных кол-в бензонитрила (I) и дициандиамида (II) в р-рителе, содержащем гидроксильную и простую эфирную группу, в присутствии сильного основания (катализатор) состоит в том, что II вводят в реакционную массу отдельными порциями, не превышающими 1/3 кол-ва, необходимого для р-ции со всем кол-вом I, причем начальная порция II должна составлять 1/20—1/3 стехиометрич. кол-ва и должна быть добавлена к реакционной массе до того, как т-ра последней поднимется >50°. Р-рителем, в частности, служит этилцеллосольв. И. Шалавина

16869 П. Способ получения галоидметилдигидрофуранохинолинов. Тимлер, Андерзаг (Verfahren zur Herstellung von Halogenmethyl-dihydrofuranochinolinen. Timmler Helmut, Andersag Hans) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат ФРГ 937588, 12.01.56

Галоидметилдигидрофуранохинолины получают р-цией *о*-аллилоксихинолина, лучше в органич. р-рителе (лед. CH_3COOH) с галоидом, после чего из полученного галоидгидрата галоидметилдигидрофуранохинолина действием слабощел. в-в выделяют соответствующее основание. Приливанием 7,8 ч. Br_2 при 20° к перемешиваемому р-ру 10 ч. 4-окси-3-аллилхинальдина в 100 ч. лед. CH_3COOH получают бромгидрат 2-метил-5′-бромметил-4′,5′-дигидрофурано-(2′,3′, 4,3)-хинолина ф-лы (I), т. пл. 235°; обработкой Na-ацетатом получают 12 ч. его основания, т. пл. 147°. Аналогично получают его производные (приведены заместитель и т-ры плавления оснований): 6-этокси, 151°; 6-метокси, 138°; 6-ацетамино, 212°; 8-этокси, 152°; 8-метокси, 175°; 8-метокси-2-карбэтокси, 152°. Приливанием р-ра 16 ч. Br_2 в 20 ч. лед. CH_3COOH при 20° к перемешиваемому р-ру 18,5 ч. 7-аллил-8-оксихинолина в 150 ч. лед. CH_3COOH получают бромгидрат 5′-бромметил-4′,5′-дигидрофурано-(2′,3′,8,7)-хинолина; его основание имеет т. пл. 108° (из сп.). Полученные продукты применяют в качестве исходных в-в для синтеза лекарственных препаратов В. Уфимцев

16870 П. Способ стабилизации чистого фентиазина (Method of stabilizing pure phenothiazine) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm, Meister, Lucius, & Brüning]. Англ. пат. 727179, 30.03.55

Фентиазин (I) стабилизируют добавлением гексаметилентетрамина (II), напр., смешением твердых в-в в шаровой мельнице или смешением I с р-ром II (напр., в CH_3OH) и упариванием р-рителя, осадок отфильтровывают и сушат. Кол-во введенного II должно составлять 0,3—3%. В. Красева

16871 П. Аминоалкилпроизводные фентиазинов (Aminoalkyl phenthiazines) [Soc des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 166738, 16.02.56

10-аминоалкилпроизводные фентиазинов общей ф-лы (I) (A — алкилен, содержащий ≤3 атомов C; Z — замещ. аминогруппа или насыщ. гетероциклич. остаток, связанный атомом N с группой A; X и Y — одинаковые или различные заместители: H, галоиды, алкил или алкоксил, причем в последних содержится до 4 атомов C) получают восстановлением N-карбонамидофентиазинов общей ф-лы I, где в боковой цепи A метиленовая группа в α-положении к атому N группы Z замещена на карбонильную группу. В. Уфимцев

См. также: Парафины, алкилирование 15341. Олефины, выделение 16570. Ацетилен, получение 16652; хранение 16759; очистка 16733; оксосинтез 15233. Кетен, применение 15312. Капроновая к-та, синтез 15281. Олеиновая к-та, синтез 15247. Силиконы, применение 16675. Циклогексаноноксим, синтез 15285. Нафталин, сульфирование 15340, 15341. Нафтеновые к-ты, разделение 16372; очистка 16734. Бензол, алкилбензолы, гидрирование 15296. Алкилароматич. углеводороды, дезалкилирование 16745. Винилпиперидин, получение 15373. Произ-во H_2O_2 16092

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

16872. Анилинокрасочная промышленность Индии. Производство промежуточных продуктов. Сингх (Dyestuffs industry domestic production of intermediates emphasised. Singh Jogendra), J. Ind. and Trade, 1955, Nov., 84, 86, 88 (англ.)

Размеры собственного произ-ва прочных диазосолей, рапидпрочных красителей, рапидогенов и растворимых форм кубовых красителей (синего, зеленого и желтого) соответствует потребностям внутреннего рынка Индии. Произ-во нафтолов, азотолов, основных и прочих красителей увеличивается. Большинство вырабатываемых красителей производится из импортируемых промежуточных продуктов. С намеченной организацией отечественного произ-ва промежуточных продуктов следует ожидать быстрого развития индийской красочной пром-сти. В. Уфимцев

16873. Флуоресценция красителей в растворе. Миллсон (Fluorescence of dyes in solution. Millson Henry E.), Amer. Dyestuff. Reporter, 1956, **45**, № 14, 434—440, 459 (англ.)

Поправки и дополнения к данным, опубликованным в справочнике F. M. Rowe «Colour Index», 1924 г., о свойствах и флуоресценции красителей. Приведены данные о цвете и флуоресценции под влиянием дневного и УФ-освещения р-ров в воде, спирте и других р-рителях следующих красителей: аурамин O, пиронин G, родамин S, ксиленовый красный B, родамин B, родамин G, родамин 3B, родамин 6 G, ирисамин G, прочный кислотный эозин G, хромородин B, уранин, хризолин, эозин YS, спиртовый эозин, эритрозин, эритрозин 3B, флоксин, розовый бенгальский BTO, флоксин B, розовый бенгальский, акридиновый желтый GR, кориофосфин O, эйхризин 3R, акридиновый оранжевый 3R (акридиновый оранжевый 5R), яркий фосфин G, фосфин У, фосфин 4 G, эйхризин 2 G, кориофлавин G, примулин экстра, тиофлавин T (родулин желтый T, метиленовый желтый H), прямой яркий флавин S, индулин алый, сафранин T конц., ирисовый фиолетовый, нильский голубой A, ализарин-цианин RR, антраценовый синий WR, антраценовый синий WRS, циба розовый B и гелиндоновый розовый BN. В. Уфимцев

16874. Исследования в области индигоидных красителей. Часть XIII. Тиоиндигоидные красители, производные дифенилмоносульфокислоты. Датта, Мандал (Studies in indigoid dyes. Part XIII. Thioindigoid dyes derived from diphenyl monosulphonic acid. Dutta Paresh Chandra, Mandal Dasrath), J. Indian Chem. Soc. 1954, **31**, № 11, 827—831 (англ.)

Для изучения зависимости цвета от хим. строения, из 5-фенилтиоиндоксила (I) и различных орто-дикетонов и их производных синтезирован ряд тиоиндигоидных красителей от красного до фиолетового цвета. Не вполне чистый (вследствие большой склонности

к окислению) I получен по схеме: дифенил-4-моносульфокислота (II) → 4 - C_6H_5— $C_6H_4SO_2Cl$ → 4-C_6H_5—C_6H_4SH → 4 - C_6H_5— $C_6H_4SCH_2COOH$ (III) → I. Все красители, за исключением полученных из аценафтенхинона, 5-бромаценафтенхинона и ацеантрахинона, легко растворимы в $Na_2S_2O_4$ (р-ры окрашены в желтый цвет) и регенерируются при окислении этих р-ров воздухом. 5,5 *г* тонкоизмельченной III суспендируют в 50 *мл* петр. эфира, прибавляют 5 *г* PCl_5 и 2 капли пиридина (катализатор), кипятят 1 час, декантируют прозрачный р-р от смолистых загрязнений, охлаждением ниже 0° выделяют кристаллич. хлорангидрид III (т. пл. 166°); растворяют его в 50 *мл* петр. эфира, прибавляют постепенно 5 *г* безводн. $AlCl_3$, кипятят до прекращения выделения HCl-газа, отделяют комплексное соединение и разлагают его льдом и небольшим кол-вом конц. HCl, отделяют смолистый продукт, извлекают его этилацетатом и отгонкой р-рителя выделяют I, не вполне чистый продукт, т. пл. ~115° (из CH_3COOH). К р-ру 2 *г* I в 5%-ном NaOH добавляют водн. р-р $K_3Fe(CN)_6$ до полного выделения 2,2′-*бис*-(5-фенилтионафтен)-индиго, фиолетовые призмы (из $C_6H_5NO_2$), выход ~100%, т. пл. >290°; окрашивает хлопок из гидросульфитного куба в розовато-фиолетовый цвет. К смеси р-ров I и изатина в CH_3COOH добавляют 0,5 *мл* конц. HCl, реакц. смесь кипятят 0,5 часа, фильтруют, промывают осадок CH_3COOH и выделяют 2-(5-фенилтионафтен)-3′-индол-индиго, розовато-красные кристаллы, т. пл. >290° (из CH_3COOH); окрашивает хлопок в розовато-красный цвет. Аналогично из I и других орто-дикетонов получены следующие красители (указаны исходные орто-дикетоны, наименование полученного соединения, характер и цвет кристаллов красителей, т. пл., окраска по хлопку): *м*-бромизатин, 2-(5-фенилтионафтен)-3′-(6-′бром)-индол-индиго, розовато-красные иглы, >305° (из CH_3COOH), фиолетово-красная; аценафтенхинон 2-(5-фенилтионафтен)-2′ -аценафтилен-индиго, красновато-фиолетовые иглы, 243—244° (из CH_3COOH), светло-розовая; 5-нитроаценафтенхинон, 2-(5-фенилтионафтен)-2′-(5-′или 6′-нитро)-аценафтилен-индиго, фиолетовые кристаллы, т. пл. 154° (из CH_3COOH), зеленовато-фиолетовая; 5,6-динитроаценафтенхинон, 2-(5-фенилтионафтен)-2′-(5,′6′-динитро)-аценафтилен-индиго, фиолетовые кристаллы, т. пл. 264° (из CH_3COOH),серая; 5-бромаценафтенхинон,2-(5-фенилтионафтен) -2′-(5′-или 6′-бром)-аценафтилен-индиго, красные кристаллы, т. пл. 269° (из $C_6H_5NO_2$), ярко-розовая; фенантренхинон, 2-(5-фенилтионафтен)-9′-фенантрен-индиго, коричневато-фиолетовые кристаллы, т. пл. 252° (из CH_3COOH), ярко-фиолетовая; ацеантрахинон 2-(5-фенилтиоиндоксил)-1′-ацеантренон, красные кристаллы, > 310° (из $C_6H_5NO_2$), очень ярко-розовая. Смесь р-ра I и бисульфитного соединения глиоксаля в CH_3COOH с 10 *мл* конц. HCl кипятят 0,5 часа, причем выделяется *бис*-(5-фенилсонафтен)-этилен-индиго, красновато-фиолетовые криталлы, т. пл. >305° (из CH_3COOH); окрашивает хлопок в темно-фиолетовый цвет. (Часть XII см. Dutta P. C., Chaudhury D. N. J. Indian. Chem. Soc., 1951, **28**, 169—174) О. Черицов

16875. Хлорирование фталоцианина меди. Бородкин В. Ф., Усачева К. В., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 9, 1383—1387

Для получения высокохлорированных производных Cu-фталоцианина (I) исследовано хлорирование его в органич. р-рителях, органич. расплавах и в плаве смеси $AlCl_3$ и NaCl. При хлорировании в органич. р-рителях положительные результаты были получены только при применении трихлорбензола, бромнафталина и $C_6H_5NO_2$. Хлорирование I в этих р-рителях идет быстро до содержания 4—6 атомов Cl в молекуле, в дальнейшем процесс замедляется и даже при значительной длительности не удается заместить все атомы H фенильных ядер на Cl. Процесс сопровождается побочными р-циями: хлорированием р-рителя, а в присутствии влаги окислительными р-циями с разрушением I. При хлорировании в органич. расплавах лучшие результаты получены при хлорировании I во фталевом ангидриде при 250—260°: после 5—7 час. пропускания Cl_2 в молекуле I замещается 11—13 атомов H на атомы Cl, затем процесс несколько замедляется,и в результате получают хлорированный I с 14—15 атомами Cl в молекуле; одновременно происходит нежелательная побочная р-ция хлорирования фталевого ангидрида. Хлорирование I в плаве смеси $AlCl_3$ и NaCl при 200° дает наилучшие результаты: в первые 10 час. 10 атомов H замещается на атомы Cl, затем процесс замедляется, но в конечном итоге происходит почти полное замещение атомов H атомами Cl (полученный хлорированный фталоцианин содержит ⩾48% Cl). Полихлорзамещ. фталоцианина меди, имеющие яркую зеленовато-синюю и зеленую окраску высокой светостойкости, нашли применение как зеленые органич. пигменты. В. Уфимцев

16876. Дисперсные красители. Найки (分散性染料. 才光), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, **14**, № 4, 83—86 (япон.)

Обзор новейшей литературы (опубликованной с 1948 г.) по дисперсным красителям. Библ. 191 назв. В. Уфимцев

16877. Флуоресцентные красители в качестве оптически отбеливающих средств. Окадзаки (螢光增白用染料. 岡崎光雄), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, **14**, № 4, 86—89 (япон.)

Обзор новейшей литературы по оптически отбеливающим средствам, главным образом за 1955 г. Библ. 19 назв. В. Уфимцев

16878. Флуоресцентные отбеливающие вещества. Хаяси, Окадзаки (螢光增白劑について. 林茂助, 岡崎光雄), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 10, 458—470 (япон.)

Обзор. Библ.132 назв. В. К.

16879. Синтез промежуточных продуктов красителей. Ода (中間體の合成反應. 小田良平), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 4, 43—46 (япон.)

Обзор важнейших работ по синтезу промежуточных продуктов красителей за 1951—1955 гг. Библ. 10 назв. В. Уфимцев

16880 К. Красители для ацетатного и синтетического волокна. Том 1; Том 2. Азокрасители. Хаяси (酢酸纖維ならびに合成纖維用染料. 上, 下卷. 林茂助等 技報堂 482 頁, 15頁, 950 圓. 801頁, 11 頁, 1400 圓. Гиходо,1954, т. 1, 497 стр., 950 иен.; т. 2, 812 стр., 1440 иен) (япон).

16881 П. Азокрасители (Azo dyestuffs) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 727045, 30.03.55

Азокрасители общей ф-лы R[N=N — C=C(OH)—NH — C(NHCN) = N — C(=NH)]$_n$ (R — остаток диазо- или бисдиазосоединения бензольного ряда, содержащий по крайней мере 1 карбоксильную или сульфогруппу; n = 1 или 2) получают сочетанием указанного выше диазо- или бисдиазосоединения с 2-цианамино-4-окси-6-амино-пиримидином. Полученные азокрасители окрашивают волокна шерсти, хлопка, регенерированной целлюлозы и бумаги в желтый цвет. Приведены примеры с применением, в качестве диазо- и бисдиазосоставляющих, 3, 3′-диаминодифенилмоче-

вина-4,4′-дисульфокислоты и анилин-2-карбокси-4-или -5-сульфокислоты. В. Уфимцев

16882 П. Способ получения азокрасителей. Рат, Фес (Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen. Rath Hermann, Fees Erich). Пат. ФРГ 880775, 26.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3012—3013 (нем.)]

Азокрасители для чувствительных к щелочам или, напр., полиамидных волокон, дающие печать с хорошими прочностями к трению и мокрым обработкам, получают сочетанием растворимых в воде ацеталей ариламидов *о*-оксиарилкарбоновых к-т (в частности, их глюкозидов, сернокислых эфиров или их солей) на волокне с диазотированными ариламинами. Это сочетание проводят с отщеплением остатка, сообщающего растворимость в воде, или перед сочетанием в кислой среде, или энзиматич. отщеплением, или во время сочетания, в особенности путем добавления NH_3 или бикарбоната. Напр., 150 *г* шерсти обрабатывают р-ром 22,5 *г* сернокислого эфира анилида 2,3-оксинафтойной к-ты в 7,5 *л* воды 15 мин. при т-ре кипения, прибавляют 5% CH_3COOH или HCOOH (считая на вес шерсти), кипятят 30 мин., охлаждают до 50°, прибавляют H_2SO_4 или *п*-толуолсульфокислоту до pH 1—1,5, оставляют ткань на 30 мин. в этом р-ре, промывают и обрабатывают р-ром соли диазония. При применении соли диазония из 2-метокси-5-хлоранилина получают красные окраски. Для получения светлых окрасок крашение проводят в присутствии 10% HCOOH (считая на вес шерсти). В. Уфимцев

16883 П. Моноазокрасители. Концетти (Monoazo dyestuffs. Conzetti Achilles) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. США 2711406, 21.06.55

Патентуются моноазокрасители общей ф-лы (I), где R и R′—H или метил; R″— одинаковые или различные H, метил или метоксил. В. Уфимцев

16884 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Фишер, Мурис (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Fischer Ernst, Muris Franz) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 917024, 23.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6141—6142 (нем.)]

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают сочетанием диазотированных аминов общей ф-лы (I) (R — метил или этил) с анилидами 2,3-оксинафтойной к-ты общей ф-лы (II) (R — метил или этил; один R′ — H или галоид, другой — OR; R″— H, алкоксил или галоид), проводимым непосредственно или на ткани. Сочетанием диазотированного 2,5-диметоксианилин-4-сульф-(N-этил-N-циклогексил)-амида с 2,4-диметокси-5-хлоранилидом 2,3-оксинафтойной к-ты (III) получают краситель, окрашивающий хлопковое волокно в бордо-красный цвет; краситель, полученный сочетанием диазоминосоединений из 2,5-диметоксианилин-4-сульф-(N-метил-N-циклогексил)-амида III и метилтаурина, окрашивает в бордо-красный цвет. Красители обладают хорошими прочностями к переокислению и свету. В. Уфимцев

16885 П. Металлсодержащие моноазокрасители и способ их получения (Metalliferous monoazo dyestuffs and process for their manufacture) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 166739, 16.02.56

Патентуются Cr-комплексные соединения моноазокрасителей общей ф-лы (I) (R — бензольный остаток, не содержащий карбоксильных или сульфогрупп и связанный азосвязью в орто-положении к оксигруппе и не содержащий нитрогруппы в пара-положении к указанной оксигруппе; R′ — сульфогруппа или сульфамидная группа). Эти Cr-соединения содержат 1 атом Cr в комплексной связи с 1 молекулой моноазокрасителя. В. Уфимцев

16886 П. Полиазокрасители, способ их получения и применения для крашения волокнистых или других материалов. Ланц, Блюм (Nouveaux colorants polyazoïques, leurs procédés de préparation et leur application à la coloration des fibres textiles ou autres objets. Lantz Robert, Blum Juliette) [Cie Fse des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1058961, 22.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 942, 945 (франц.)]

Полиазокрасители общей ф-лы $[R—N—(SO_3M)—R'—N=N—R^2—N=N—]_nR^3$ (R — остаток углеводорода, R′— арилен (возможно замещ.), R^2 — радикал азосоставляющей, способный диазотироваться, R^3 — радикал азосоставляющей, M — катион, способствующий растворимости в воде, *n* — целое число) получают сочетанием ароматич. диазосоединения общей ф-лы $N{\equiv}\overset{+}{N}—R'—N(R)SO_3^-$ с азосоставляющей, способной снова диазотироваться; полученный аминоазокраситель диазотируют и по крайней мере одну молекулу этого диазопроизводного сочетают с какой-либо азосоставляющей. Полученные красители окрашивают хлопок и вискозный шелк в фиолетовый и синий цвета. О. Славина

16887 П. Обрабатываемые солями меди трисазокрасители (Copperable tris-azo dyestuffs) [Imperial Chemical Industries. Ltd]. Англ. пат. 738999, 26.10.55

Названные красители общей ф-лы (I) (X — O или NH; R—незамещ. или замещ. фенил или нафтил, но не содержащий карбоксильных и сульфогрупп; оба X и R могут быть одинаковыми или различными) получают бисдиазотированием 4,4′-диаминоазобензол-3,3′-дикарбоновой к-ты и сочетанием с подходящими пиразолонами или пиразолами. Они окрашивают хлопковые волокна в оранжевый до фиолетового цвета и пригодны для последующих омедняющих обработок. Описано получение красителей, получаемых сочетанием бисдиазотированной 4,4′-диаминоазобензол-3,3′-дикарбоновой к-ты в щел. среде с 1-(*м*-аминофенил)-3-метилпиразолоном-5, и 1-фенил-3-метил-аминопиразолом, и с 1-(*м*-трифторметилфенил)- и 1-(*п*-метилфенил)-3-метиламинопиразолом. Дополнительно указано, что красители пригодны для непосредственного омеднения в в-ве, и что R может содержать не больше 2 сульфогрупп. В. Уфимцев

16888 П. Трисазокрасители — производные оксихинолина. Ханхарт, Риа (Hydroxy quinoline trisazo-dyestuffs. Hanhart Walter, Riat Henri) [Ciba Ltd]. Пат. США 2717891, 13.09.55

Патентуются трисазокрасители общей ф-лы (I) (R — остаток *о*-оксибензойной к-ты, связанный с азо-

группой в пара-положении к оксигруппе; R′— бензольный остаток, причем соединенные с ним азо- группы находятся в пара-положении друг к другу).

В. Уфимцев

16889 П. Диазоаминосоединения. Дентон, Лонг (Diazoamino compounds. Denton John J., Long Robert S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 517762, 25.10.55

Патентуются диазоаминосоединения общей ф-лы (I), где M — щел. металл.

В. Уфимцев

16890 П. Способ получения сернистого красителя (Verfahren zur Herstellung eines Schwefelfarbstoffes) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 300801, 16.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5907—5908 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 294339 (РЖХим, 1956, 37264). Сернистые красители, бронзирующие порошки, окрашивающие растительные волокна из ванны, содержащей Na_2S, в зеленовато- или красновато-синие цвета, исключительно прочные к действию Cl_2, получают действием осерняющих средств на следующие соединения (указано I — 4-(*n*-оксифениламино), II — дифениламин): I-N-этил-II, I-3′-метил-N-метил-II, I-N-метил-II, I-3′-хлор-N-метил-II и I-3′, 4′-дихлор-N-метил-II.

В. Уфимцев

16891 П. Четвертичные соли индигоидов. Рандалл (Quaternary salts of indigos. Randall David J.) [General Aniline & Film Corp]. Пат. США 2728774, 27.12.55

Патентуются растворимые в воде соединения общей ф-лы (I) (X — H или галоид; X′ — H или ониевый радикал типа изотиурониевой или четвертичной аммониевой соли следующих общих ф-л: —[—$CH_2SC(=N^+R^1R^2)$-NR^3R^4] A^-, — [— $CH_2SC = N^+R^1$-CH_2—CH_2— NR^3] A^-, — (— $CH_2N^+QQ'Q''$) A^- и— (— $CH_2N^+=\cdots Z$) A^-; A — анион: Cl, Br или сульфат; R^1, R^2, R^3 и R^4 — H, низший алкил, низший алкилен или фенил; Q, Q′ и Q″ — низший алкил; Z — атомы C, необходимые для замыкания 6-членного, содержащего N кольца (пиридина, пиколина, хинолина или изохинолина), X′ только тогда — H, если другой X′ — ониевый радикал).

В. Уфимцев

16892 П. Антрахиноновые красители (Anthraquinone dyestuffs) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 733458, 13.07.55

Антрахиноновые красители могут быть получены при обработке Cl_2 или Br_2 в сернокислом р-ре в-в общей ф-лы (I) (X — метил или этил; Y — H, Cl или Br); можно также хлорировать или бромировать непосредственно без выделения продукта сульфирования соответствующего несульфированного производного антрахинона. Хлорирование или бромирование можно проводить при т-ре $<20°$ в присутствии свободного SO_3. Полученные красители окрашивают волокна шерсти, шелка, найлона и перлона. Приведены примеры хлорирования, моно- или дибромирования соответствующих дисульфокислот или сульфурационных масс, полученных при сульфировании 1,4-*бис*-(2′,4′,6′-триметил- или триэтилфениламино)-антрахинона или их 6-хлор-, 6-бром- или 6,7-дихлорпроизводных, или 1,4-*бис*-(2′-этил-4′,6′-диметилфениламино)-антрахинона. Приведены примеры крашения полученными красителями.

В. Уфимцев

16893 П. Способ получения кубовых красителей. Фильсмейер (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Vilsmeier Anton) [Badische-Anilin- & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 940311, 15.03.56

Кубовые красители получают обработкой хиназолонов общей ф-лы (I) (в особенности содержащих в ортоположении к кубующемуся положению антрахинонильных остатков заместители: галоид, нитро- или аминогруппы) метилирующими средствами в присутствии щелочей. В смесь из 500 ч. трихлорбензола, 32 ч. соды и 50 ч. хиназолона, полученного р-цией метоксазона из 1-аминоантрахинон-2-карбоновой к-ты (II) с NH_4OH при 130°, нагретую до 190—200°, приливают 24 ч. метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (III) и размешивают при 200°, пока проба не перестанет показывать никакого изменения оттенка при обработке NaOH или разб. H_2SO_4; по охлаждении фильтруют, промывают трихлорбензолом, спиртом и водой, а затем очищают кипячением с пиридином. Полученный краситель окрашивает хлопковые волокна из темно-фиолетового куба в интенсивный коричневато-фиолетовый цвет (в дальнейшем в скобках при указании красителя указываются цвета куба и выкраски на хлопковых волокнах). Аналогично хиназолон, полученный р-цией метоксазона из 1-амино-4-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты с NH_4OH при 180°, при метилировании III дает краситель (фиолетово-темно-коричневый, сине-серый). В смесь 75 ч. трихлорбензола, 10 ч. поташа и 5 ч. хиназолона, полученного р-цией метоксазона из 2-аминоантрахинон-3-карбоновой к-ты с NH_4OH при 180,° приливают при ∼200° 6 ч. III и нагревают до окончания метилирования, по охлаждении до ∼90° отфильтровывают краситель, который промывают трихлорбензолом, спиртом и водой, а затем кристаллизуют из $C_6H_5NO_2$ (коричневато-оливковый, яркий золотисто-оранжевый). Аналогично хиназолон, полученный р-цией метоксазона из хлорангидрида 2-хлорантрахинон-3-карбоновой к-ты и II с NH_4OH при 140°, при метилировании III дает краситель (коричневый, красно-коричневый). Хиназолон (полученный р-цией метоксазона из хлорангидрида 1-хлорантрахинон-2-карбоновой к-ты и 2-амино-антрахинон-3-карбоновой к-ты (IV) с NH_4OH при 140—180° или р-цией метоксазона из хлорангидрида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты и IV с NH_3 в присутствии Na_2CO_3 в нитробензоле при 200° при метилировании III дает краситель (—, рубиново-красный). Хиназолон, полученный р-цией метоксазона из хлорангидрида антрахинон-2-карбоновой к-ты и II с NH_4OH при 130—140°, при метилировании III дает краситель (коричневый, зеленовато-желтый). Аналогичные красители были выделены при метилировании хиназолона, полученного р-цией метоксазона (из хлорангидрида антрахинон-2-карбоновой к-ты и 2-аминоантрахинон-3-карбоновой к-ты или 2-аминоантрахинон-1-карбоновой к-ты) с NH_3. Получаемые продукты являются очень прочными и ценными кубовыми красителями.

В. Уфимцев

16894 П. Пигменты 1-N-(бензантронил)-аминоантрахинонового ряда и их применение (Pigments de la série 1-N-(benzanthronyl)-amino anthraquinonique et leurs applications) [Sandoz Soc. An]. Франц. пат. 1086816, 16.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 172 (франц.)]

Эти пигменты получают, исходя из соответствующих 1-N-(бензантронил)-аминоантрахинонов, напр., из продуктов конденсации галоидбензантронов, содержащих атом галоида в бензольном ядре и могущих содержать другие заместители, с аминоантрахинонами, содержащими одну или несколько аминогрупп в α-положении и могущими содержать другие заместители или конденсированные ядра. Превращение продуктов конденсации в пигменты можно производить различными способами, напр. путем тонкого измельчения в соответствующих мельницах, иногда с добавлением вспомогательных в-в. После измельчения вспомогательные в-ва удаляют водой или разб. к-тами, после чего добавляют диспергаторы. Пигменты можно получать в пасте или в порошке. О. Славина

16895 П. Красители 3-азабензантронового ряда и способ их получения (Colouring matters of the aza (3) benzanthrone series and their process of preparation) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 735798, 24.08.55

Красители 3-азабензантронового ряда общей ф-лы (I) (R — алкил; Y — H, Cl, Br, CH_3 или SO_3H; X — NR′R″-группа, где R′— H, алкил или ацил; R″— H, алкил, циклоалкил, аралкил, арил, остаток гетероциклич. или азосоединения, причем R′ и R″ могут содержать одну или несколько сульфогрупп) получают конденсацией 3-азабензантроновых соединений, имеющих ту же общую ф-лу I, но где X — Cl, Br или нитрогруппа; R — алкил с аминосоединениями общей ф-лы NHR′R″ (R′ и R″ имеют вышеуказанное значение) в присутствии средств, связывающих к-ту. В частности, патентуются соединения общей ф-лы I, где R″— антрахинонил или, если R′— алкил или ацил, то R″— 1- или 2-ядерный арил. Полученные продукты можно сульфировать или, если Y — галоид, подвергнуть его р-ции с Na_2SO_3 или омылить. Полученные красители окрашивают волокна хлопка, шерсти, шелка, регенерированной целлюлозы, найлона и полиамидов. Приведены примеры конденсации: а) 1-карбэтокси-2-метил-6-бром-3-азабензантрон-4-сульфокислоты с NH_4OH, бензамидом, аминоциклогексаном, 2-аминопиридином, метиланилином или соединением ф-лы (II); б) 1-карбэтокси-или 1-карбометокси-2,4-диметил-6-бром-3-азабензантронов с *n*-толуолсульфамидом, амиламином, анилином, сульфаниловой к-той, 2-аминодифенилом, 4-аминоазобензолом, *м*-нитроанилином, 4,4′-диаминодифенилсульфоном, или бензидинсульфоном, в некоторых случаях с последующим сульфированием; в) 1-карбэтокси-2-метил-4,6-дихлор- или 4,6-дибром-3-азабензантронов с бензиламином, *n*-аминоацетанилидом (с последующей р-цией с K_2SO_3) или 1-аминоантрахиноном; г) 1-карбометокси- или 1-карбэтокси-2,4-диметил-6-нитро- или 6-хлор-3-азабензантронов с анизолом или бензидином; д) 1-карбэтокси-2-метил-6-бром-3-азабензантрона или его 4-сульфокислоты с *n*-фенилендиамином или метиланилином соответственно. Указаны некоторые другие исходные в-ва и приведены примеры крашения волокон шерсти и вискозы. В. Уфимцев

16896 П. Способ получения не содержащих металла фталоцианинов. Яги, Хори (金属不含フタロシヤニンの製法。八木博，堀忠喜) [住友化學工業株式會社, Sumitomo kagaku Kogyo kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6127, 31.08.55

Фталоцианины, не содержащие металла, получают нагреванием фталевого ангидрида (I) и его производных с мочевиной (II) или биуретом и небольшим кол-вом $TiCl_4$ в инертном р-рителе в присутствии первичного или вторичного алифатич., моно- или бициклич. или гетероциклич. амина в качестве катализатора. 14,8 ч. I, 36 ч. II, и 1,9 ч. $TiCl_4$ суспендируют одновременно при перемешивании в 75 ч. монохлорнафталина (III), нагревают до 170°, приливают 1,5 ч. $NH_2CH_2CH_2OH$ и нагревают 6 час. при 190—200°. По окончании р-ции охлаждают, прибавляют 200 ч. CH_3OH, при перемешивании кипятят 30 мин., фильтруют горячим, обрабатывают разб. р-рами щелочи и к-ты, отфильтровывают, промывают водой, растворяют в 10-кратном кол-ве конц. H_2SO_4, сернокислый р-р по каплям приливают к смеси воды со льдом; после чего отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают 5,6 ч. фталоцианина, не содержащего металла, выход 43,7%. Аналогично из 16,6 ч. фталевой к-ты, 36 ч. II, 1,9 ч. $TiCl_4$ 75 ч. III и 1,5 ч. $NH_2CH_2CH_2OH$ (6 час. при 190—200°) получают 4,8 ч. фталоцианина, не содержащего металла, выход 37,4%; из 14,7 ч. фталимида, 36 ч. II, 0,7 ч. $TiCl_4$, 75 ч. III и 1,5 ч. циклогексиламина получают фталоцианин, не содержащий металла, выход 28,9%; из 14,6 ч. фталимида, 18 ч. II, 1,9 ч. $TiCl_4$, 75 ч. III и 1,5 ч. $NH_2CH_2CH_2OH$ получают 4,5 ч. фталоцианина, не содержащего металла, выход 35,1%. 18,4 ч. монохлорфталевой к-ты, 65 ч. биурета и 1,9 ч. $TiCl_4$ одновременно суспендируют при перемешивании в 75 ч. III, нагревают до 170°, прибавляют 1,5 ч. пиперидина, нагревают 6 час. при 190—200°, по охлаждении прибавляют 200 ч. CH_3OH, кипятят 30 мин. при перемешивании, фильтруют горячим, кипятят с разб. щелочью и к-той, отфильтровывают, промывают водой, сушат, растворяют в 20-кратном кол-ве конц. H_2SO_4, выливают по каплям на смесь воды со льдом, отфильтровывают, промывают водой и сушат, получают 10,4 ч. тетрахлорфталоцианина, не содержащего металла, выход 63,8%. Аналогично из 14,3 ч. тетрахлорфталевого ангидрида, 18 ч. II, 0,9 ч. $TiCl_4$, 75 ч. III и 0,7 ч. гексиламина (6 час. при 190—200°) получают 6 ч. гексадекахлорфталоцианина, не содержащего металла, выход 45,5%. В. Уфимцев

16897 П. Способ получения металлсодержащих фталоцианинов. Бруйар (Verfahren zur Herstellung von Metallphthalocyaninen. Brouillard Robert E.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. ФРГ 913217, 27.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5664 (нем.)]

Металлфталоцианины, в частности Mg-, Al-, Ni-, Co- и Cu-гексадекахлорфталоцианины, получают с лучшими выходами и в более чистом виде, если при получении, напр. по мочевинному методу, применять ароматич. одноосновные карбоновые или сульфокислоты, а также их соли, сложные эфиры или галоидангидриды, в кол-ве ⩾25% от веса промежуточных продуктов, обычно применяемых для синтеза фталоцианинов, напр., фталевого ангидрида. 10,5 ч. фталевого ангидрида, 12,5 ч. мочевины, 0,25 ч. NH_4-молибдата и 5,4 ч. ксилолсульфокислого Na суспендируют в 35 ч. трихлорбензола (I), размешивают с суспензией 3 ч. $AlCl_3$ в 5 ч. I, постепенно нагревают с обратным холодильником 6 час. до 200—205°, прибавляют суспензию 5,4 ч. мочевины в 10 ч. I и 5 час. нагревают при 200—205°. При этом получают в практически чистом состоянии ClAl-фталоцианин, выход 85%. Приведены другие примеры. В. Уфимцев

16898 П. Способ получения фталоцианина лития (Verfahren zur Herstellung von Lithiumphthalocyanin) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 300466, 1.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5664 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 297412 (РЖХим, 1956, 10829). Li-фталоцианин получают р-цией LiH с 1 молем фталонитрила, растворенного по крайней мере в 1 моле спирта. К смеси 125 ч. декагидронафталина, 125 ч. бензилового спирта и 41 ч. фталонитрила постепенно при 175° приливают суспензию 1,4 ч. LiH в ~50 ч. декагидронафталина, нагревают еще 40 мин. при 180°, фильтруют, промывают C_6H_6 и сушат. Полученный Li-фталоцианин, лучше после превращения во фталоцианин, не содержащий металла, применяют в качестве пигмента. В. Уфимцев

16899 П. Способ получения аминов для холодного крашения по нафтолам AS. Кобаяси, Момосэ, Окура (ナフトールベース の製造方法. 小林清文, 百瀬織, 大倉敏司) [三菱化成工業株式會社, Mitsubishi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 1890, 22.3.55

2-амино-4-оксиэтокси-5-метилазосоединения общей ф-лы (I) (R — остаток диазотированного 1- или 2-ядерного ароматич. амина, не содержащего групп, способствующих растворению в воде) получают диазотированием ароматич. амина общей ф-лы RNH_2 и сочетанием с 2-оксиэтокси-4-аминотолуолом; получаемые амины пригодны для холодного крашения по нафтолам AS.

CH_3 — N=N—R; $HOCH_2CH_2O$ — —NH_2 I

12,7 ч. *n*-хлоранилина растворяют в 35,4 ч. конц. HCl и 200 ч. воды, при перемешивании при 0—5° диазотируют р-ром $NaNO_2$ и по окончании р-ции небольшой избыток HNO_2 разлагают прибавлением NH_2SO_3H. К р-ру 16,7 ч. 2-оксиэтокси-4-аминотолуола в 17,7 ч. конц. HCl и 1000 ч. воды при 0—5° при перемешивании приливают вышеприготовленный диазораствор, а затем р-р CH_3COONa до слабой синей р-ции на бумажку конго, сочетание проходит в течение 4 час. при нейтр. р-ции, после чего отфильтровывают, промывают кипящей водой и сушат 27,2 ч. 2-амино-4-оксиэтокси-5-метил-4′-хлоразобензола, желтый мелкокристаллич. порошок, т. пл. 174—175°. Полученный амин при диазотировании и сочетании по холодному способу дает по нафтолам AS, AS — D и AS — BS окраски красно-коричневых цветов. Аналогично получают: а) из 13,8 ч. *n*-нитроанилина (при диазотировании р-р $NaNO_2$ приливают сразу, а диазораствор подвергают очистному фильтрованию) получают 28,3 ч. 2-амино-4-оксиэтокси-5-метил-4′-нитроазобензола, темно-коричневый, т. пл. 198—200° (цвет выкраски по нафтолам AS и AS — D желтовато-коричневый, по нафтолу AS — BS коричневый с фиолетовым оттенком по нафтолу AS — SW красновато-коричневый); б) из 16,8 ч. 3-нитро-4-аминоанизола (при диазотировании амин затирают в ступке с 35,4 ч. конц. HCl, а затем разбавляют 200 ч. воды) получают 31,5 ч. 2-амино-4-оксиэтокси-5-метил-2′-нитро-4′-метоксиазобензола, оранжевый мелкокристаллич. порошок, т. пл. 188—190° (цвет выкраски по нафтолам AS и AS — D красновато-коричневый, по нафтолу AS — SW темно-коричневый); в) из 17,3 ч. 2-хлор-4-нитроанилина (амин растворяют в 173 ч. конц H_2SO_4 при нагревании и превращают в тонкую суспензию выливанием на смесь льда с водой) получают 31,8 ч. 2-амино-4-оксиэтокси-5-метил-2′-хлор-4′-нитроазобензола, темно-коричневый мелкокристаллич. порошок, т. пл. 189—191° (цвет выкраски по нафтолам AS и AS — SW темно-коричневый, по нафтолу AS — D желтоватый темно-коричневый, по нафтолу AS — BS коричневый с фиолетовым оттенком); г) из 16,8 ч. 2-амино-5-нитроанизола (при диазотировании амин затирают в ступке с 35,4 ч. конц. HCl, а затем разбавляют 200 ч. воды) получают 34,7 ч. 2-амино-4-оксиэтокси-5-метил-2′-метокси-4′-нитроазобензола, мелкокристаллич. осадок цвета бордо, т. пл. 181—182° (цвет выкраски по нафтолу AS коричневый, по нафтолу AS — D желтовато-коричневый, по нафтолу AS — BS красновато-коричневый и по нафтолу AS — SW синевато-коричневый). Аналогично получены следующие производные 2-амино-4-оксиэтокси-5-метилазобензола (указаны заместители и их положение во втором ядре и окраска в-ва): 2′,4′-динитро, фиолетово-коричневый; 3′-хлор-4′-метил, красновато-коричневый; 2′-нитро-4′-метил, красновато-коричневый; 3′-метокси-5′-нитро, красно-коричневый; 2′-метил-4′-нитро, красновато-коричневый; 2′-нитро-4′-хлор, красновато-коричневый; 3′-нитро, красновато-коричневый; а также 1-(2′-амино-4′-оксиэтокси-5′-метилбензолазо)-нафталин, коричневый, и 2-(2′-амино-4′-оксиэтокси-5′-метилбензолазо)-нафталин, коричневый. В. Уфимцев

16900 П. Выпускные формы красителей. Симор, Салвин, Харт (Dyestuff compositions. Seymour George W., Salvin Victor S., Hart William J.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 519567, 13.12.45

Дисперсные красители в порошкообразной форме получают мокрым размолом пасты, содержащей 1—1,5 ч. красителя, 0,75—1 ч. лигнинсульфоната (I), 0,5—1 ч. неорганич. нейтр. или щел. соли одновалентного катиона, не образующего нерастворимого мыла, и 3—5 ч. воды, после чего размолотую пасту сушат и измельчают в сухом состоянии до образования порошка. В частности, указано: а) проведение мокрого размола в течение 12—36 час. и сушки при 85—95° в течение 8—20 час; б) мокрый размол пасты, содержащей 1 ч. азокрасителя, полученного из 2-хлор-4-нитро-6-броманилина и *м*-хлор-N,N-ди-(оксиэтил)-анилина, 1 ч. I, 1 ч. Na_3PO_4 и 4 ч. воды в течение 20 час., сушка ее 16 час. при 85°, а затем измельчение до образования сухого порошка дисперсного красителя, проходящего через сито с отверстиями 60 меш; в) аналогичная обработка пасты, содержащей 1 ч. 1-амино-4-оксиантрахинона, 1 ч. I, 1 ч. NaCl и 4 ч. воды (мокрый размол 20 час.). В. Уфимцев

16901 П. Замещенные тиомочевины — промежуточные продукты красителей. Дербишир (Substituted thioureas as dyestuff intermediates. Derbyshire Henry G.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 511391, 29.03.55

Патентуются замещ. тиомочевины общей ф-лы $RN—(CH{=}CH)_n—C(R^2){=}N—C({=}S)NHR'$ (R—алкил, арил или аралкил; R′ — низший алкил, аллил, арил или аралкил; R^2 — атомы, необходимые для замыкания азотсодержащего гетероциклич. кольца, применяемого в цианиновых красителях; *n* = 0 или 1). В частности, указаны следующие соединения общей ф-лы (I) а) $R^3 + R^4$ — бензо-остаток; б) R^3 — метил, R^4 —фенил; в) $R^3 + R^4$ = 1,2-нафто-остаток. В. Уфимцев

R^3, R^4, S, =N—CS—NH—C_6H_5, N—C_2H_5 I

16902 П. Способ получения промежуточных продуктов красителей (Process for the manufacture of a dyestuff intermediate) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 728758, 27.04.55

2′-нафтиламид 2-окси-3-нафтойной к-ты (I) (2-окси-3-нафтойная к-та — II) получают нагреванием 2-нафтиламин-1-сульфокислоты (к-ты Тобиаса) (III) или ее соли с II, или ее солью и PCl_3 в инертной жидкой среде в присутствии Na_2HPO_4. II и III могут быть применены в форме солей с щел. металлами, полученными заранее или при проведении р-ции до прибавления PCl_3;

Na_2HPO_4 также может быть приготовлен на месте р-ции. В качестве инертной жидкости применяют преимущественно органич. жидкость с т. кип. >100° (напр., ксилол), причем р-цию лучше проводить при т-ре кипения этой жидкости. Напр.: приготовленную на месте р-ции Na-соль II кипятят с III, PCl_3 и Na_2HPO_4 в ксилоле; полученный I выделяют охлаждением реакционной смеси, обрабатывают р-ром соды и отгонкой с паром, твердый остаток отфильтровывают и последовательно промывают водой, разб. к-той и водой. Вместо Na_2HPO_4 можно применять другие щелочи и щел. соли, в том числе Na_3PO_4, соду или NaOH. В. Уфимцев

См. также: Пиразолоновые 15391. Тиазоловые 15419. Цианиновые 15422, 15423. Диазо 15438, 15439. Индикаторы 15647, 15747, 15899. Применение в анализе и хроматографии 15966, 15967. Оптич. отбеливающие в-ва 16852

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

16903. Определение изменений целлюлозы хлопка при нагревании. Фаркуар, Пезант, Мак-Ларен (Measuring changes produced by the heating of cotton cellulose. Farquhar Ruth L. Winter, Pesant Denyse, McLaren Barbara A.), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 3, 51—56 (англ.)

При нагревании хлопка в присутствии воздуха происходит деструкция целлюлозы, но только при т-ре >140° деструктивные изменения являются сильными, в частности наблюдается окисление, проявляющееся в увеличении содержания COOH-групп. В атмосфере азота деструкция, вызванная нагреванием, оказывается в несколько раз меньшей, в частности кутикула сохраняется даже при 200°. В. Штуцер

16904. Отношение волокон льна, конопли и рами к действию медноаммиачного раствора. Кленк (Das Verhalten von Flachs- Hanf- und Ramiefasern in Kupferoxydammoniak. Klenk Hanna), Textil Praxis, 1955, **10**, № 12, 1202—1204 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описана техника микроанализа, позволяющая по характеру набухания лубяных волокон в медноаммиачном р-ре определять природу волокна. Подробно обсуждаются и поясняются микрофотографиями различия процесса набухания у волокон льна, конопли и рами. К. Маркузе

16905. Тонкая структура рами. Фогель (Zur Feinstruktur von Ramie. Vogel Alfred), Makromolek. Chem., 1953, **11**, № 2-3, 111—128 (нем.; рез. англ.)

Очищенные волокна рами механически деструктировали различными способами. Размеры фибрилл определяли в электронном микроскопе после двойного напыления металлами, что увеличивает размеры частиц (лежащих на границе разрешающей способности) и делает их более контрастными. Установлены средние размеры микрофибрилл, шириной в 173—203 А и толщиной в 30А. В результате гидролиза 2,5 н. H_2SO_4 из плоских лентовидных фибрилл выделяются продукты гидролитич. распада, путем неравномерного поперечного расщепления фибрилл. Эти частицы состоят из еще более мелких частиц шириной в 80—100 А и длиной 300—1000 А. Эти мельчайшие видимые частицы деструктированного волокна однослойные и соответствуют, очевидно, рентгенографически определяемым мицеллам. Е. Эйгес

16906. Химия джутового волокна. Саркар (Chemistry of jute fibre. Sarkar P. B.), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 970, 549 (англ.)

Джут (Д) по объему произ-ва занимает второе место и следует за хлопком, но применяется только в неотделанном виде для изготовления упаковочного материала. Состав Д (в %): α-целлюлозы 61, лигнина 11,5, золы 1,6, азотсодержащих в-в (в расчете на белок) 1,0 и гемицеллюлоз 24. В Д содержатся также таннилы. Проблема беления Д не решена по следующим причинам. Удаление лигнина в процессах отбелки делает Д чувствительным к разб. щелочам (даже при комнатной т-ре), в которых растворяются гемицеллюлозы, что приводит к сильному ослаблению волокна. Этого можно избежать применением меламиноформальдегидных смол. Беленый Д желтеет при хранении. Против пожелтения эффективно ацетилирование. Успешное беление должно предшествовать крашению, поэтому Д редко красят. Сырой Д, вследствие наличия в нем лигнина и таннидов, обладает кислотными свойствами и имеет сродство к основным красителям. Д можно красить красителями всех типов, но прочность и яркость окрасок весьма различны. В. Штуцер

16907. Определение лигнина в частично делигнифицированном джуте. Макмиллан, Сен-Гупта, Рой (The determination of lignin in partially delignified jute. Macmillan W. G., Sen Gupta A. B., Roy A.), J. Text. Inst, 1954, **45**, № 2, T108—T112 (англ.)

Для определения лигнина рекомендуется пользоваться действием 72%-ной H_2SO_4 при 22° в течение 1 часа. Метод более подробно описан ранее (J. Text. Inst, 1952, **43**, T103). М. Чочиева

16908. Химическое строение и физические свойства фиброина некоторых видов шелка. Лукас, Шоу, Смит (The chemical constitution of some silk fibroins and its bearing on their physical properties. Lukas F., Shaw J. T. B., Smith S. G.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 6, T 440-T 452 (англ).

Проведено сравнительное изучение фиброина шелка ряда видов шелкопрядов: тутового (японский шелк-сырец), туссоров (Т) (*Antheraea mylitta*, *Antheraea pernyi*, *Caligula Japonica*), анафе (*Anaphe moloneyi*, *Anaphe venata*, *Anaphe infracta*), шелк мадагаскарского паука и нити, выделяемые моллюском *Pinna nobilis*. Оказалось, что по аминокислотному составу все исследованные виды фиброина можно разделить на три группы: 1) тутовый шелкопряд, 2) Т вместе с шелком мадагаскарского паука, 3) анафе. Особое место занимают волокна *P. nobilis*, которые относятся к коллагенам. В частности оказалось, что шелк видов анафе содержал глицина 41,7—28,3% и аланина 51,6—53,2%, в то время как представители второй группы, соответственно, 24,0—35,3% и 27,9—37,9%, шелк тутового шелкопряда, соответственно, 44,1% и 29,7%, нити *P. nobilis* — соответственно, 9,3 и 9,8. Вычислено общее содержание в каждом виде шелка аминокислот с длинными и короткими боковыми цепями и их соотношение, которое (умноженное на 100) оказалось равным для волокон 1-й группы — 13,5, 2-й группы — 26,6, 3-й группы — 5,4 и для *P. nobilis* 156. Данные по аминокислотному составу сопоставлены с некоторыми физ. свойствами волокон. Полученные кривые «нагрузка — удлинение» можно разделить на четыре группы, соответствующие группам по аминокислотному составу. Миним. разрывное удлинение обнаружили волокна анафе и максим. *P. nobilis*. Кривые «нагрузка — удлинение» полученные при погружении волокон в холодную (20°) и горячую (95°) воду, обнаружили для всех волокон увеличение растяжимости, особенно, при погружении в горячую воду. Увеличение растяжимости выражено меньше у шелка анафе и больше у волокон *P. nobilis*. Гигроскопичность волокон изме-

нялась мало. Измерена кажущаяся плотность волокон в бензине и в воде. Во всех случаях измеренная в воде плотность была более высокой по сравнению с плотностью в бензине, особенно у волокон Т, что связано с относительно высоким содержанием у них аминокислот с длинными боковыми цепями. М. Корчагин

16909. Фиброин шелка как волокнистый белок. Хауитт (Silk fibroin as a fibrous protein. Howitt F. O.), Text. Res J., 1955, **25**, № 3, 242—246 (англ.)

Приведены данные по аминокислотному составу фиброина (в *г* на 100 *г* белка): глицин — 41,2, аланин — 33,0, серин — 16,2, треонин — 1,57, аспарагиновая к-та — 2,75, глутаминовая к-та — 2,15, тирозин — 11,4, валин — 3,6, фенилаланин — 3,36, лейцин — 0,9, изолейцин — 1,1, триптофан — 0,65, пролин — 0,7, гистидин — 0,37, лизин — 0,54, аргинин — 1,0, амидный азот — следы или нуль. Всего 120,50 *г* аминокислот или 97,55 *г* остатков аминокислот на 100 *г* белка. Мол. вес фиброина, определенный методом ультрацентрифугирования и диффузионным методом, а также рассчитанный по содержанию в фиброине диаминокислот, составляет 84 000, что соответствует наличию в молекуле примерно 1000 остатков аминокислот. В полипептидной цепи фиброина имеются участки, построенные по типу: — глицил — X_1 — аланилглицил — X_2—, где X_1 и X_2— остатки других аминокислот или участки, содержащие аминокислоты, с длинными боковыми цепями, как тирозин. Рассмотрен процесс превращения фиброина в водорастворимую форму и его возможный механизм — образование складчатой структуры с изгибами у остатков пролина. Обсуждена роль различных аминокислот, входящих в состав фиброина. М. Корчагин

16910. Микроструктура фиброина шелка. IV. Разрушение фиброина при электролитической очистке. Наканиси (絹フイブロインの微細構造について。第4報。電氣分解による絹フイブロインの崩壞について。中西正喜），纖維學會誌，Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, **9**, № 5, 223—226 (япон.; рез. англ.)

Шелк-сырец, очищенный электролитич. способом, имеет повышенное удлинение, более низкий модуль упругости и повышенную устойчивость к изменению окраски по сравнению с шелком, очищенным мыльным р-ром. Это объясняется электролитич. разрушением полипептидных цепей фиброина (по остаткам серина, но не тирозина), которое увеличивает аморфную часть и кол-во активных групп. Часть III см. РЖХим, 1956, 33722. О. Матвеева

16911. Изучение строения и механизма распада фиброина шелка. II. Растворение фиброина в разбавленных растворах щелочи. Хаяси, Кобаяси, Наканиси (絹纖維の構造及びその崩壞機構について。II.フイブロインの稀アルカリに依る溶出。林勝哉，小林啓，中西正喜），日本農藝化學會誌， Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, **28**, № 8, 661—664 (япон.; рез. англ.)

Исследовалась кинетика растворения фиброина в 0,1 н. NaOH при 65 и 70°, 0,2 н. NaOH, 0,5 н. NaOH и 1,0 н. NaOH при 60°. Кривые, выражающие зависимость логарифма веса, перешедшего в р-р фиброина, от времени растворения, имеют два перегиба. По этим данным были рассчитаны содержание в фиброине аморфного, полукристаллич. и кристаллич. компонентов (10,0—18,2; 10,0—21,5; 64—80% соответственно), константы скорости растворения отдельных компонентов, энергии активации растворения компонентов (16 300—17 500, 16 800—29 500, 16 400—27 600 *кал* соответственно). По-видимому, процесс растворения фиброина в щелочах отличен от процесса растворения его в к-тах. Часть I см. РЖХим, 1957, 9554. М. Корчагин

16912. Очистка шерсти. Вулфром (Practical aspects of grease-wool scouring. Wolfrom R. E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 12, P372—P379 (англ.)

Даны практические указания по проведению процесса очистки сырой шерсти неионными детергентами и по выбору подходящего детергента. Описано применяемое оборудование. Приведены эксперим. данные по очистке шерсти для ковров и для одежных тканей О. Матвеева

16913. Современное состояние техники облагораживания сильно инкрустированных натуральных волокон, применяемых для плетения (соломы, бамбука, волокон пандануса, панамы, пальмы, а также кокоса и джута). Гебхардт [Der gegenwärtige Stand des Veredelns stark inkrustierter natürlicher Geflechtsfasern (Stroh-, Bambus-, Pandanus-, Panama- und Palmfaser sowie Kokos und Jute.) Gebhardt Adolf], Melliand Textilber., 1956, **37**, № 1, 103—104 (нем.; рез. англ., исп., франц.)

Рассмотрены особенности отварки и беления этих волокон в связи с необходимостью сохранения значительного кол-ва склеивающих в-в. Л. Беленький

16914. Теория и практика беления тканей перекисью водорода. Цай И-лян, Сюй Цинь, Ван Фу-гэн (過氧化氫漂白的理論和實施。蔡益亮，徐勤，王福麟），染化，Жаньхуа, 1956, № 7, 10—16 (кит.)

16915. Отбеливание и крашение хлопчатобумажных тканей. Сюй Юн-лин (新條府綢的練漂 與染色。徐永齡），染化，Жаньхуа, 1954, № 4 (94), 26—29 (кит.)

16916. Применение перекиси водорода для беления хлопчатобумажных ниточных изделий. Грибоедов Д. Н., Предтеченский И. А., Волоцкая С. Л., Селиванова Н. П., Текстильная пром-сть, 1956, № 2, 36—39

При белении H_2O_2 суровых ниток без предварительной отварки степень их белизны получается довольно высокая, но неустойчивая, капиллярность низкая, естественные примеси хлопка удаляются неудовлетворительно. При белении же ниток после продолжительной щел. отварки в котле под давлением происходит быстрое падение конц-ии H_2O_2, белизна получается недостаточной, крепость на разрыв и вязкость медноаммиачных р-ров резко падают. Это объясняется тем, что стабилизирующее действие силиката Na на H_2O_2 в условиях беления проявляется только в присутствии хлопкового волокна, содержащего некоторое кол-во естественных примесей. После кратковременной щел. отварки в течение 1—2 час. без давления в присутствии смачивателя с волокна удаляется достаточное кол-во примесей без снижения стабилизирующего действия хлопкового волокна на H_2O_2 при последующем белении. Разработан и внедрен в произ-во режим перекисного беления ниточных изделий, при котором получается высокая степень белизны и капиллярности волокна, высокая прочность на разрыв и высокая вязкость медноаммиачных р-ров. Приведена рецептура р-ров и режим отварки и отбелки ниток, а также схема специально сконструированной для этой цели установки. О. Славина

16917. Непрерывный способ беления хлопка в растворах силиката и перекиси. Фельдман, Истон (Blanchiment en continu du coton dans des solutions silicate-peroxyde. Feldmann Paul, Easton Bernard K.), Rev. text., 1956, **55**, № 1, 34—36 (франц.)

В процессе беления хлопка H_2O_2 непрерывным способом в качестве стабилизатора р-ра обычно применяют Na_2SiO_3, который вызывает отложение на волокне трудно удаляемого осадка $CaSiO_3$ и $MgSiO_3$, придающего ткани хрупкость. Предложено вместо Na_2SiO_3 использовать Na_2HPO_4 в присутствии р-ра

$CaCl_2$, причем стабилизатором является осаждающийся фосфат кальция. Ввиду коррозирующего действия $CaCl_2$ на нержавеющую сталь и другие металлы для баков и трубопроводов рекомендуется использовать керамику, стекло, эбонит и др. Важным фактором для устойчивости р-ра перекиси и получения хорошей белизны ткани является pH, оптимальное значение которого в опытах в заводских условиях равнялось 9,6. Отбеленная по этому способу ткань хорошо красится.
Д. Кантер

16918. **Беление тканей из целлюлозных волокон препаратами, содержащими активный хлор. Никчевик** (Beljenje tkanina od celuloznih vlakana hlor-aktivnim sredstvima. Nikcevic), Tekstil. ind., 1955, **3**, № 7-8, 16—20 (серб.-хорв.; рез. франц., англ., нем.)

Описана подготовка и беление тканей и дан анализ возможности повреждения волокна при чрезмерном окислении. Особое внимание обращено на беление хлоритом натрия; дается объяснение влияния различных хим. в-в на процесс беления. О. Славина

16919. **Беление синтетических волокон хлоритом натрия. Бринер** (Das Bleichen synthetischer Fasern mit Natriumchlorit. Bryner M.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 4, 183—188 (нем.)

Хлорит натрия, применяемый в качестве отбеливающего средства, не повреждает целлюлозных и вискозных волокон. Повреждение некоторых синтетич. волокон значительно меньше, чем при белении другими отбеливающими в-вами. При отбеливании хлоритом нужно тщательно контролировать pH, определяемый потенциометрически (обычные индикаторные бумажки не пригодны). Аппаратура для беления должна быть сделана из керамики. При белении найлона недопустимо наличие следов железа, которое придает волокну желтый оттенок. Следы металлов могут оказаться катализаторами разрушения волокна в хлоритной ванне. Приведена конкретная рецептура беления хлоритом полиамидных, полиакрилонитрильных, полиэфирных, поливинилхлоридных волокон и волокон из сополимеров винилхлорида и акрилонитрила. З. Панфилова

16920. **Рационализация процесса отмывки щелочи с ткани после мерсеризации. Ростовцев В. Е.,** Науч. исслед. тр. Ивановск. н.-и. ин-та хлопчатобум. пром-сти, 1955, **20**, 80—86

Для получения регенерированной щелочи конц-ии ~100 *г/л* (8,07%) при промывке ткани после мерсеризации (в 20%-ном NaOH) достаточно, чтобы в промывной части аппарата было 7 секций, в каждой из которых устанавливаются следующие равновесные конц-ии NaOH (в %): 1-я секция — 9,07, 2-я — 5,26, 3-я — 3,27, 4-я — 1,94, 5-я — 1,18, 6-я — 0,64 и 7-я— 0,40. Скорость достижения равновесной десорбции NaOH с ткани, а следовательно, размеры секций, зависят от эффективности действия промывной жидкости на ткань. Одним из наиболее простых, с конструктивной точки зрения, способов интенсификации отмывки является применение многократных отжимов. При 80° и 4 отжимах в 1-й промывной ванне, содержащей 9,07%-ный р-р NaOH, равновесная конц-ия NaOH может быть достигнута за ~20—22 сек., а при 1 отжиме— за ~30—33 сек.; во 2-й секции — за 10—11 сек. при 2 отжимах и за ~20—22 сек. при 1 отжиме; в 3-й и 4-й секциях за 10—11 сек. при 1 отжиме; в остальных секциях — за 5 сек. Натяжение ткани по ширине необходимо только в 1-й секции. Результаты работы рекомендуется использовать для составления технологич. задания при проектировании промывной части новых мерсеризационных машин. О. Славина

16921. **Фиксация тканей из синтетических волокон. Меллор** (Das Fixieren von Geweben aus synthetischen Fäden und Fasern. Mellor A.), Rayon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 6, 409—412 (нем.)

Ткани из полиамидных и полиэфирных волокон, подвергнутые термофиксации, обладают высокой устойчивостью к сминанию, усадке, мокрым обработкам и сохраняют постоянную форму. Длительность фиксации зависит от т-ры и характера обработки (сухой нагрев, мокрый нагрев или нагрев в среде пара под давлением) и изменяется от 1—2 час. до нескольких секунд. После прогрева ткань быстро охлаждают. Волокно перлон подвергается фиксации при т-ре 190° и быстрому охлаждению при 65°, найлон соответственно при 225° и при 82° и терилен — при 234° и при 85°. Натяжение между горячей и холодной зонами не должно превышать 0,1 *г/денье*. Приводятся схемы аппаратов для проведения процесса фиксации в жидкой, паровой среде и при сухом нагреве, а также основные параметры технологич. процесса термофиксации тканей. З. Зазулина

16922. **Фиксация волокна силон. II. Зависимость между окраской и фиксацией силона. Поспишил** (Fixace silonu. II. Závislost vybarvovani a fixace silonu. Pospišil Jan), Textil, 1955, **10**, № 5, 149—152 (чешск.)

Исследовано влияние фиксации силоновой ткани на способность ее воспринимать различные красители и на качество окрасок. Фиксация, с натяжением или без него, производилась нагреванием на воздухе до 40—200° или в кипящей воде без добавления или с добавлением фенола. Применялись красители сатурновый синий (I) и кислотный синий (II). Оптимальными условиями сухой фиксации были т-ра 160—180°, продолжительность 1 мин.; можно фиксировать и при меньшей т-ре, но более длительное время. Фиксация кипячением в чистой воде несколько ухудшает окраску I, а на окраску II не влияет; при добавлении фенола I окрашивает интенсивнее. Сухая фиксация силона после окраски показывает, что наиболее пригодны I и кислотные черные и коричневые красители для шерсти. Для фиксации запариванием пригодны кислотные желтые, оранжевые и красные красители, а также некоторые металлсодержащие красители. При крашении смесей силона с целлюлозными волокнами силон всегда окрашивается сильнее. Часть I см. РЖХим, 1956, 2476, 2477. З. Бобырь

16923. **Высокотемпературное крашение. Морыганов П. В., Мельников Б. Н.,** Текстильная пром-сть, 1956, № 2, 63—66

Краткий обзор в области технологии крашения по данным английской и американской периодич. печати. Библ. 7 назв. П. Морыганов

16924. **Вклад русских ученых в развитие химии крашения. Пань Цзи-син**(俄國學者在染料化學發展中的貢獻。潘吉星)，染化，Жаньхуа, 1954, № 11, 2—4, 21 (кит.)

16925. **Объяснение механизма крашения силами неполярной связи. Дербишир, Питерс** (An explanation of dyeing mechanism in terms of non-polar bonding. Derbyshire A. N., Peters R. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 9, 530—536 (англ.)

Обсуждено значение различных видов связей между красителями и волокнами в процессах крашения и высказано предположение, что при возникновении субстантивности основная роль принадлежит неполярным связям Ван-дер-Ваальса, возникающим между гидрофобными поверхностями. Концепция преобладания неполярных связей объясняет ряд противоречий, возникающих при объяснении эксперим. результатов (теплоты крашения ди- и триацетилцеллюлозы дисперсными красителями равны по величине и противоположны по знаку теплотам их связи с водой; теплосодержание кристаллов красителя нафталиновый оран-

жевый G, когда водородные связи отсутствуют, равно его теплосодержанию в адсорбированном состоянии на шерсти и т. д.). Гидрофобность и гидрофильность волокон определяется величинами их равновесной влажности при различной влажности окружающей среды. Аддитивный характер неполярных связей и тот факт, что они действуют на малых расстояниях при наличии тесного контакта больших поверхностей красителя и субстрата, объясняют хим. критерии линейности и планарности в крашении прямыми красителями. Неполярными связями можно объяснить также наличие общей корреляции между активностью («сродством») красителей данного класса и их мол. весом. Роль полярных связей сводится к вытеснению молекул воды, связанных с полярными группами волокна; образование этих связей особенно существенно в крашении целлюлозы прямыми красителями. Образованием неполярных связей, в частности, можно объяснить крашение целлюлозы некоторыми кубовыми красителями, не имеющими полярных групп, а также крашение шерсти и терилена карболановыми красителями.

Л. Беленький

16926. Изменения электрокинетического потенциала ацетатного шелка и гидрофобных волокон в растворах поверхностноактивных веществ. Выводы, относящиеся к теории крашения. П а л у м б а, Ф е с т а (Le variazioni dei potenziali elettrocinetici dei raion acetato ed idrofobi nelle soluzioni del composti tensioattivi in relazione alle teorie sulla loro tintura. P a l u m b o M a r i o, F e s t a C l a u d i o), Tinctoria, 1955, **52**, № 10, 398—401 (итал.)

Изучались изменения ξ-потенциала текстильных волокон, погруженных в р-ры поверхностноактивного в-ва (от 0,1 до 1%) в присутствии суспензии химически чистого индиго (10,65% азота по Дюма). При сорбции молекул красителя волокна приобретали характерную синюю окраску, при сорбции аггрегированных частиц красителя серо-синеватую. Отрицательное значение ξ-потенциала волокон в р-ре анионактивных в-в при т-ре кипения создает барьер, препятствующий сорбции частиц индиго на поверхности волокна. Замена анионактивного катионактивным в-вом в тех же условиях изменяет знак заряда на положительный и сопровождается притяжением частиц индиго к волокну, особенно сильно выраженным на поверхности ацетатного волокна, умеренно — на полиамидных и в малой степени — на волокнах из терефталевой к-ты и полиакрилонитрильных. Влияние неионогенных поверхностноактивных в-в на знак ξ-потенциала определяется температурными условиями. Эксперим. данные подтверждают гипотезу Штаудингера, по которой ацетатный шелк не представляет смесь ди- и триацетилцеллюлозы, а ацетильные группы «блуждающим образом» распределены в макромолекулах и мицеллах ацетатного шелка. Кратко обсуждены вопросы теории крашения ацетатного шелка.

Д. Кантер

16927. Взаимодействие между красителями и полимерами, содержащими гидроксильные группы. Ч е н т о л а (Interactions entre colorants et polymères oxhydriles. G e n t o l a G e r m a n o), Rev. text., 1956, **54**, № 10, 545—553 (франц.)

Рассмотрены результаты исследований (методами спектрофотометрии, рентгенографии, вискозиметрии и ультрацентрифугирования) процесса взаимодействия водн. р-ров очищ. прямых красителей (конго красный, бензоазурин G, бензопурпурин 4B и 10B, чикаго голубой B и 6B) с р-рами метилцеллюлозы (тилоза SL) и поливинилового спирта (эльванол). Спектры пропускания красителей в диапазоне 400—600 mμ обнаруживают в присутствии тилозы и эльванола снижение минимума пропускания и батохромное смещение характеристической полосы пропускания. Добавка соли (Na_2SO_4) приводит к противоположному эффекту, который усиливается с повышением конц-ии соли. Добавка соли к р-рам красителя и тилозы усиливает батохромный сдвиг. Рентгенограммы высушенных пленок (тилоза + краситель) в излучении K меди обнаруживают снижение ориентированности (кристалличности) сравнительно с исходной тилозой. В присутствии красителя снижается удельная вязкость р-ров тилозы и увеличивается скорость седиментации. Высказано предположение об образовании связей между молекулами красителей и полимеров. Изменение спектров поглощения объяснено дезагрегацией частиц красителя в присутствии полимеров.

Л. Беленький

16928. Методы обработки тканей из штапельного искусственного волокна, применяемые в Европе. Часть II. Ф о р н е л л и (How Europe's dyers handle spun rayons. Part II. F o r n e l l i D o m e n i c o), Mod. Text. Mag., 1955, **36**, № 9, 71—72 (англ.)

Обзор. Рассматриваются вопросы крашения, отделки, в частности, противосминаемой. Анализируются возможные дефекты и способы их устранения. Начало см. РЖХим, 1956, 66284.

С. Светов

16929. Принципы технологии крашения и мокрой отделки. Л и н д б е р г (Engineering principles in dyeing and wet finishing. L i n d b e r g J.), Text. Mercury and Argus, 1955, **133**, № 3474, 812, 814, 817 (англ.)

Гетерогенные р-ции в крашении и мокрой отделке (в нестационарных ваннах) определяются пятью параметрами: скоростью адсорбции реагента; скоростью десорбции; константой равновесного распределения реагента между волокном и ванной; линейной скоростью потока через волокнистый материал; скоростью диффузии реагента в жидкость. Последний фактор имеет значение лишь при сравнимых соотношениях скоростей движения жидкости и диффузии. Различают 3 стадии процесса: а) перенос реагента к поверхности волокна; б) взаимодействие реагента с поверхностью волокна и в) продолжение р-ции во внутренних слоях волокна в результате диффузии. Рассмотрено значение названных стадий и факторов в технологии крашения и мокрых процессов отделки.

Л. Беленький

16930. О повышении качества вельвета. Ч ж о у Ю й - ц з я, Ч э н ь Ш э н ь - а н ь (提高灯芯絨質量問題的討論), 化染 Жаньхуа, 1956, № 5, 202—204 (кит.)

16931. Закрепление окрасок прямыми красителями на хлопке. Г и л л (The fixation of direct cotton dyes. G i l l R.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 7, 380—389 (англ.)

Выпускают 3 типа закрепителей окрасок прямыми красителями: 1) поверхностноактивные в-ва катионного характера с длинной алифатич. цепью, напр. фиксанол С, сапамин KW; 2) поверхностнонеактивные четвертичные аммониевые соединения — в-ва основного характера, не являющиеся смолами; 3) смолы на основе дициандиамида и формальдегида, способные к комплексообразованию с металлами (медью). Светопрочность красителя тем выше, чем прочнее связь красителя с волокном. Если при обработке катионактивными закрепителями не нарушаются сорбционные связи между красителем и целлюлозой, то эффект закрепления наибольший. При высокой т-ре катионактивный закрепитель образует с красителем мицеллы оседающие во внутренних каналах волокна, что нарушает связь краситель — целлюлоза. Прочность к мокрым обработкам возрастает, оттенок изменяется, светопрочность снижается. Смолы и поверхностнонеактивные закрепители мало изменяют оттенок и светопрочность, повышая прочность к мокрым обработкам, при этом поливалентный ион закрепителя располагается внутри волокна так, что краситель удер-

живается вдоль волокна ионными силами закрепителя. З. Панфилова

16932. **Непрерывное крашение хлопчатобумажных штучных изделий кубовыми и растворимыми кубовыми красителями. Ф о к с** (Some observations on the continuous dyeing of cotton piece goods with particular reference to vat and soluble vat dyes. F o x M a u r i c e R.), Amer. Dyestuff. Reporter, 1956, **45**, № 2, P38—P40 (англ.)

Приведены практич. указания. В. Штуцер

16933. **«Выцветание» дисперсных красителей при эксплуатации под действием химических агентов, не являющихся окислами азота. С е л в и н, У о к е р** (Service fading of disperse dyestuffs by chemical agents other than the oxides of nitrogen. S a l v i n V i c t o r S., W a l k e r R u t h A.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 7, 571—585 (англ.)

Исследованы причины изменения оттенка драпировочных тканей из синтетич. волокон, окрашенных «газопрочными» синими дисперсными красителями [1,8(1,5)-диокси-4-ариламино-5(8)-нитроантрахиноны], в процессе эксплуатации. Наблюдаемое «выцветание», вызвано наличием в атмосфере активных примесей и имеет окислительный характер. Оно может быть воспроизведено в лабор. условиях путем обработки тканей в атмосфере озона (повышенной сравнительно с обычной конц-ей, т. е. $>6{,}3$ объема O_3 на 10^7 объемов воздуха) с помощью озонатора. Для предохранения от окисления пригодны ингибиторы (антиоксиданты) типа дифенилэтилендиамина и *n*-октилфенола (1—2% к весу ткани). Повышение прочности окрасок тканей из дакрона, ацетатного шелка и арнела наблюдается также при улучшении прокраса с помощью интенсификаторов-носителей и тепловой обработки. Л. Беленький

16934. **Новое в области крашения окислительными красителями. Ш у л ь ц е н** (Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Oxydationsfarbstoffe. S c h u l z e n H e r b e r t), Z. ges. Textilind, 1955, **57**, № 11, 620—622, 625 (нем.)

Вместо черного анилина, ослабляющего целлюлозную ткань, предложено водорастворимое производное дифениламина («Francolor»), известное под названием соланил черный (I), который обладает удовлетворительной прочностью к свету и стирке; применим не только для целлюлозных волокон, но и для шерсти, шелка, ацетатных и синтетич. волокон. I проявляется в кислом или нейтр. зрельнике. I мало ослабляет целлюлозную ткань, устойчив в печатных красках, не чувствителен к перегреву в зрельнике, совместим с красителями других классов (кубовыми, кубозолями, азокрасителями). Приведены конкретные примеры применения I. В качестве в-ва, уменьшающего ослабляющее действие черного анилина, предложен колламин (Chem. Fabrik Dr. Gossler). З. Панфилова

16935. **Крашение и аппретирование волокон и тканей из триацетилцеллюлозы. М е л л о р, О л п и н** (Färben und Appretieren von Zellulosetriacetatfasern und geweben. M e l l o r A., O l p i n H. C.), SVF — Fachorgan Textilveredlung, 1956, **11**, № 5, 257—268 (нем.); J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, 817—829 (англ.)

16936. **Крашение, аппретирование и тепловая обработка волокна арнил из триацетилцеллюлозы. Ф о р т е с с** (Dyeing, finishing, and heat-treating arnel triacetate. F o r t e s s F r e d), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 16, 524—537; Mod. Text. Mag., 1955; **36**, № 12, 78—83; Text. Inds., 1955, **119**, № 12, 132, 135 (англ.)

Приведены физ.-мех. свойства волокна арнил (А). А почти несминаем. Для шлихтования применяют легко смываемые шлихты, напр., непрерывное волокно шлихтуют поливиниловым спиртом или натриевой солью сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Пряжу шлихтуют составами на основе эфиров крахмала с поливиниловым спиртом, содержащими замасливатели. В случае наличия жировых и металлич. пятен ткань обрабатывают р-рителями, щавелевой к-той или фторангидридом к-ты, затем опаливают, заваривают при т-ре $\sim 100°$ (для предупреждения заломов) и промывают 30 мин. при $\sim 70°$ с добавкой 1—2 *г/л* детергента, а также умягчителя (в этом процессе А не так вытягивается и мнется как обычное ацетатное волокно); при т-ре 75°А красится вдвое медленнее ацетатного волокна, но его красят при 95—96° в закрытой аппаратуре и в присутствии ускорителей (трипропил- и трибутилфосфаты, диэтилфталат, триэтилцитрат, 2-фенилфенол, трихлорбензол, дифенил, метилсалицилат, бензойная к-та и др.). В этих условиях А красится гораздо быстрее ацетатного волокна. Темные окраски без ускорителя получают за 8 час., с ускорителем при модуле ванны 1 : 5 за 1 час. выбирается 80% дисперсного красителя (К). К для ацетатного волокна более прочны на А, и дальнейшее повышение прочности дает тепловая обработка без натяжения при 218—232°. Для печатания по А в печатную краску вводят 6—8% «фенил-целлосольва» или, лучше, фенилметилкарбинола. В аппретировании применяют только инертные аппреты. Распространено применение силиконов, которые в кол-ве 1% придают большую крепость, водоотталкивающие свойства и устойчивость против загрязнения. Во избежание склеивания волокон применяют силиконовые смолы с высокодисперсной суспензией кремнекислоты. Для уменьшения электростатич. зарядов А обрабатывают антистатич. смягчителями, такими же, как для найлона и дакрона. Придание жесткости достигается меламиноформальдегидными смолами. А применяется также в смеси с хлопком и вискозным волокном, причем смеси мерсеризуются без заметного омыления А и белятся щел. смесью гипохлорита и текстона. Каждое волокно окрашивают отдельно. Эти смеси несколько ослабляются при тепловой обработке. В. Штуцер

16937. **Крашение орлона и смесей орлона с другими волокнами.**— (The dyeing of «Orlon» and «Orlon» mixtures.—), Text. Mercury and Argus, 1956, **134**, № 3487, 194, 197, 199—200 (англ.)

Рассматриваются принципы крашения орлона дисперсными, основными, кислотными и кубовыми индигоидными и тиоиндигоидными красителями. Подчеркивается особое значение повышения т-ры до 110° для увеличения скорости крашения и введения в красильную ванну катионактивных в-в для обеспечения равномерности окраски. Кратко описаны способы крашения смесей различных волокон. П. Морыганов

16938. **О накрашиваемости волокна из поливинилового спирта, обработанного формальдегидом. I. Накрашиваемость обработанных формальдегидом препаратов поливинилового спирта и волокна из поливинилового спирта, не подвергнутого термообработке. 2. Накрашиваемость обработанного формальдегидом волокна из поливинилового спирта, подвергнутого термообработке. Т а н а б э, М о р и м о т о** (ポリビニルアルコールのホルマール化物の染着性について。第1報。PVA水溶液及び未熱處理PVA纖維のホルマール化物。第2報。熱處理PVA纖維のホルマール化物。田邊健一，森本修)，纖維學會誌，Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 2, 86—96 (япон.; рез. англ.)

Часть I. Исследовалась сорбция прямого красителя порошками, полученными обработкой водн. р-ров поливинилового спирта (I) CH_2O (II), и волокном из I, не подвергнутым термообработке и обработанным II. Кол-во красителя, сорбируемого порошками I, содержащими ~ 80 мол. % связанного II, сильно снижается. Порошки I, содержащие ~ 90 мол. % связанного II,

почти не окрашиваются. В случае волокна кол-во связанного II, при котором резко снижается накрашиваемость, на 10—20 мол. % ниже, чем в случае порошков. У волокна, обработанного II, после набухания в водн. р-ре C_6H_5OH кол-во OH-групп, доступных красителю, увеличивается, чего не наблюдается у порошков I, обработанных II. Это объясняется, по-видимому, тем, что распределение остатков II в порошках более равномерное, чем в волокне. *Часть 2.* Исследовалась накрашиваемость волокна из I, подвергнутого термообработке и обработанного II в различных условиях. При увеличении кол-ва II, связанного волокном, кол-во сорбированного красителя сначала увеличивается, затем, проходя через максимум, падает. Лучшая накрашиваемость при одном и том же кол-ве связанного II достигается при крашении волокна в условиях, способствующих набуханию волокна. Показано, что накрашиваемость волокна винилон прямыми красителями в условиях, способствующих набуханию волокна, приближается к накрашиваемости хлопка и вискозного шелка. Ю. Васильев

16939. О дефектах при набивке тканей. Хун Син (印斑叢談. 洪行輯), 染化, Жаньхуа, 1954, № 11, 22—26 (кит.)

16940. Красители алциан «X» для хлопчатобумажных тканей.— (Coloranti alcian «X». Nuova importante serie di prodotti per la stampa del cotone di qualità.—), Tinctoria, 1955, **52**, № 4, 151—152 (итал.)

Красители алциан марки «X» (синий, желтый и 2 зеленых) отличаются яркостью, стойкостью, способностью смешиваться между собою, совместимостью в печати с кубовыми, основными, азо- и хромсодержащими красителями. Паста для печати содержит, кроме красителя, нелетучую (напр., молочную) к-ту и гигроскопич. р-ритель. Чтобы краска не затекала на белые места, для фиксации рекомендуются слабые подкисленные р-ры $Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ или некоторые сульфокислоты ароматич. ряда. З. Бобырь

16941. Техника набивки найлоновых тканей. Флетчер (The techniques in printing nylon fabrics. Fletcher R. E.), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 972, 652—654 (англ.)

Проведено сравнительное испытание большого кол-ва дисперсных ацетатных (цибацетовых), прямых и кислотных красителей по различным рецептам печатания найлоновых тканей. Выявлены оптимальные условия их применения и влияние различных к-т и диспергаторов на скорость фиксирования красителей и разрывную крепость ткани, определенную по вязкости р-ров найлона в метакрезоле. О. Славина

16942. Печатание и связанные с ним обработки декоративных тканей из стеклянных волокон. Каропзелли (Printing and related operations on glass decorative fabrics. Caroselli R. F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 9, 303—304; Fibres, 1954, **15**, № 12, 412 (англ.)

Для облагораживания стеклянных декоративных тканей на них наносят цветные непрозрачные рисунки. Перед печатанием ткань пропускают через муфельную печь для выжигания шлихты, фиксации волнистости волокна и придания ткани мягкости. Затем для защиты от истирания ткань пропитывают полиакрилатным латексом с дисперсией тефлона. Печатают пигментами с добавкой смол (в виде водн. или масляных эмульсий). После печати для повышения прочности к стирке ткань сушат 5 мин. при ~150°, обрабатывают 5%-ным водн. р-ром стеаратохромхлорида, снова сушат при ~150° и мылуют 5 мин. при 50° с добавлением мягких моющих средств. Н. Абрамова

16943. Получение цветных вытравок. Бертолина, Броджи, Скарпелла (Coloured discharge technique. Bertolina G., Broggi A., Scarpella A.), Dyer, 1955, **114**, № 10, 775, 777, 779 (англ.)

Цветную вытравку хорошего качества можно получить с помощью двуокиси тиомочевины (I) и некоторых прямых и дисперсных красителей, вместо кубовых. Приводится список пригодных для этого способа прямых красителей и красителей для ацетатного шелка. Большинство из них неустойчивы к действию формальдегидсульфоксилата Zn (II), вследствие чего считались непригодными для получения цветных вытравок. Для получения цветных вытравок на смешанных тканях из ацетатного и вискозного волокна практич. интерес представляют астразоновые красители. Они обладают большим сродством к обоим волокнам и дают на них прочные окраски. Рецепт для печати с помощью шаблонов: красителя — 50—100 ч., I — 30—50 ч., тиодигликоля — 50—100 ч., воды — 100—200 ч., антрахинона (30%-ной пасты) — 10 ч., бритишгема (1 : 1) — 760—540 ч. В случае темных фонов, особенно на найлоне, целесообразно добавлять $ZnSO_4$ (50 *г/кг*), а в некоторых случаях увеличить кол-во I. Кол-во I обычно составляет примерно половину применяемого кол-ва II. Печатные краски можно хранить не менее 24 час. при т-ре не выше 30°. Напечатанную ткань можно хранить до запаривания много дней. I не обладает восстановительным действием при обычной т-ре. Только при т-ре запаривания она превращается в формамидинсульфиновую к-ту и становится способной вытравлять окраску. Запаривание производят сухим паром в течение 5 мин. при 102—103°. О. Славина

16944. Достижения в аппретировании хлопчатобумажных тканей. Ганц (Recent developments in cotton finishing. Gantz George M.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 17, 550—556 (англ.)

При отделке тканей в США опаливание ведут со скоростями 274—366 *м/мин.* Наиболее быстрая расшлихтовка осуществляется действием ферментов в солевом р-ре в присутствии неионного эмульгатора при 70°. Замена крахмала в шлихтовании на синтетич. растворимые полимеры дает возможность еще больше ускорить расшлихтовку. Перед перекисным белением нужно хорошо отмывать щелочь горячей водой и контролировать pH беленой ткани. Подсинивание кубовыми красителями ведется после беления до сушки. Оптич. белители имеют низкую растворимость и низкую светопрочность, но комбинация их с подсинькой придает ткани блеск. Высокоэффективен и хорошо растворим новый оптич. белитель бланкофор Н. Предложено большое кол-во смягчителей, но применяются из них немногие. В качестве аппретов, придающих тканям жесткость, широко применяют крахмалы. Водорастворимые и растворимые в щелочах производные целлюлозы уступают им. Синтетич. полимеры, содержащие OH-группы, закрепляют на ткани CH_2O или формальдегидными смолами. Полиакриловая к-та и сополимер метилвинилового эфира и малеиновой к-ты закрепляют солями тяжелых металлов. Термопластичные аппреты в целях удешевления обычно применяют вместе с крахмалом. Для придания жесткости используются также кислые эмульсии меламиноформальдегидных смол. Для повышения гигроскопичности тканей эффективны сульфоэфиры (напр., некаль WS). Сопротивление истиранию повышает сополимер бутадиена у акрилонитрила. Для снижения усадки следует применять обработку на спец. машине Санфорайзере, а также обработку смолами, хотя это дороже и приводит к усадке после 10—20 стирок. Лучшим средством против гниения являются пентахлорфенол и диоксидихлордифенилметан, а также 8-хинолинолят меди. Фенилмеркурацетат и пиридилмеркурацетат эффективны, но токсичны. Против действия УФ-лучей выпущены устойчивые препараты, покрывающие волокна

защитной пленкой. Придание водоотталкивающих свойств ведется обычно эмульсиями парафинов в присутствии аммонийных мыл и солей Al или Zr. Более стойкими являются аппреты на основе производных стеариновой к-ты (напр., плюсуют ткань метилолстеарамидом, сушат и нагревают до высокой т-ры). С той же целью обрабатывают ткань 1—2% хлористого стеарамидометилпиридиния (велан PF). Другие средства: зелан ($C_{17}H_{35}CONHCH_2N^+C_6H_4Cl$), норан ($H_{17}H_{35}$-$COCH_2N^+C_6H_4Cl$) и силиконы, которые более эффективны на синтетич. волокнах, чем на хлопке. При обработках против сминания важно подобрать должную структуру ткани. Мочевиноформальдегидные смолы выпускают в виде паст для плюсования, они дешевы и устойчивы, но способны удерживать хлор и ослабляют ткань. Меламиноформальдегидные смолы ослабляют ткань меньше, но более дороги. Важен выбор катализаторов; вместо $(NH_4)_2HPO_4$ и NH_4Cl предложены органич. амины, так как они не реагируют с CH_2O, а также эффективные неорганич. соли (не указаны), требующие высоких т-р для р-ции. В ванну при указанных обработках нужно вводить смягчители, так как от этого устойчивость к сминанию со временем возрастает. Для придания невоспламеняемости пригодна обработка H_3PO_4 и мочевиной с последующим нагреванием. В процессе «пиросет» применяют H_3PO_4 и меламиновую смолу. Особый интерес представляет применение для этих целей полимеров, содержащих P и Br, напр. плюсование бромированным полимером аллилфосфата. В. Штуцер

16945. Противоусадочная отделка шерстяных тканей гипохлоритом натрия. Воячек (Krumpffreiausrüstung von Wollgarnen mit Natriumhypochlorit. Wojatschek Karl), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 1, 64—65 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Шерстяную пряжу обрабатывают р-ром NaClO (0,5—1 *г/л* активного хлора) при т-ре ~20°, затем подкисляют слабым р-ром HCl и обрабатывают р-ром бисульфита натрия (3—4 *г/л*). Описано также крашение обработанной таким образом пряжи, и указаны некоторые красители, устойчивые к умеренному хлорированию. О. Матвеева

16946. Применение органических полимеров, содержащих фосфор и бром, для придания огнестойкости хлопчатобумажным тканям. Фрик, Унвер, Рид (Flame-resistant cotton fabrics: an emulsion treatment using an organic phosphorus-bromine polymer. Frick J. G., Weaver J. W., Reid J. David), Text. Res. J., 1955, **25**, № 1, 100—105, Text. J. Australia, 1955, **30**, № 3, 302-304, 305 (англ.)

Огнестойкость хлопчатобумажных тканей достигается обработкой их водн. эмульсией полимера, получаемого теломеризацией полибромметана с ненасыщ. органич. фосфатами и содержащего 8% фосфора и 40% брома. За счет ненасыщ. связей в дальнейшем, при нагревании, на ткани образуется устойчивая отделка. В качестве компонентов, образующих полимер, могут быть бромоформ и триаллилфосфат, или тетрабромметан и триметаллилфосфат. Описан способ получения эмульсии с конц-ией 33% и 40%. Ткань пропитывается эмульсией, высушивается при 80—110° в течение 4—10 мин., нагревается при 140° в течение 10 мин. и промывается. Текстильные свойства ткани почти не изменяются. Несколько снижается крепость на раздир. Обработка устойчива к многократным стиркам. Пластификация полимера несколько улучшает крепость и гибкость обработанной ткани. Лучшим пластификатором является тетрабутилтиодисукцинат (Flexol TWS). З. Панфилова

16947. Противосминаемая отделка тканей из искусственного шелка и смешанных тканей из хлопка и вискозного штапельного волокна. Хюнлих (Knitterfest-Ausrüstung von Reyon-Geweben und Mischgeweben aus Baumwolle und Zellwolle. Hünlich R.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 1, 29—30 (нем.)

Обсуждаются условия проведения процесса отделки тканей с помощью аминопластов, обеспечивающие хороший эффект несминаемости. К. Маркузе

16948. «Гидроплекс»— препарат для придания тканям гидрофобности. Селл («Hidroplex», egy új vizlepergetövé tevö szer. Széll Tamás), Magyar textiltechn., 1956, № 2, 77—82 (венг.)

Лабораторными испытаниями подтверждено, что при обработке гидроплексом получаются гидрофобные ткани более высокого качества, чем при обработке, применяемой в настоящее время в Венгрии. Г. Юдкович

16949. Исследование выцветания окрасок при естественной инсоляции в различных местах Франции. Нидерхаусер (Étude de la dégradation des teintures à la lumière du jour en différents points de France. Niederhauser J. P.), Teinex, 1955, **20**, № 9, 673, 675, 676 (франц.)

2304 образцов текстильных материалов из различных волокон, окрашенных красителями разных классов, были экспонированы в шести районах Франции (на равнинах и в горах, в северных и южных районах) в период с февраля 1954 г. по январь 1955 г. Образцы размещались в спец. кассетах, в открытых местах; угол наклона образцов (в разные времена года) изменялся от 22 до 68°. Одновременно экспонировались серии из 8 синих эталонов. Результаты экспозиции сопоставлены с данными о числе солнечных часов за каждый месяц. Наибольшее выцветание наблюдалось в средиземноморских районах. В летнее время образцы с прочностью до 6 баллов выцветают на юге за 10 дней, в районе Парижа за 1 мес.; более прочные окраски даже в наиболее солнечные периоды (июнь —август) должны экспонироваться не менее 1 квартала на севере и 1 месяц на юге страны. В зимние месяцы в районе Парижа требуется не менее 1 месяца для окраски с прочностью 4 балла (на юге за это же время выцветает окраска с прочностью 5 баллов). В период с октября по март длительность экспозиции должна возрастать по крайней мере вдвое. Л. Беленький

16950. Влияние некоторых белых пигментов на фотохимическое разрушение хлопка. Хайндсон, Келли (Effect of some white pigments of the actinic degradation of cotton. Hindson W. R., Kelly P. G.), Nature, 1956, **177**, № 4522, 1241—1242 (англ.)

Суровые хлопчатобумажные ткани в результате естественной инсоляции в течение 12 месяцев на открытом воздухе в районе Мельбурна потеряли ~ 25% своей начальной прочности. Противогнилостная пропитка палаточного брезента соединениями меди усиливает фотохим. разрушение ткани. Для понижения вредного влияния медных соединений палаточный брезент наряду с противогнилостной пропиткой обычно пропитывают искусств. смолами, содержащими хромовые и железные пигменты. Для отделки белого брезента эти пигменты непригодны. Лучшие результаты были получены с рутилом, введение которого в эмульсию из синтетич. смол в кол-ве ~3,5% от веса волокна вызывает снижение прочности брезента (за 12 месяцев инсоляции) не более 2—5%. Нанесение на ткань ~3% анатаза оказывает резко отрицательное влияние, понижая ее начальную прочность на 90%. Остальные проверенные белые пигменты: окись сурьмы, окись свинца, литопон, сульфид цинка не показали существенного влияния. Резко различное поведение рутила и анатаза объясняется различным пространственным расположением атомов кислорода в этих кристаллич. соединениях окиси титана. Способность анатаза к восстановлению

ускоряет фотохим. окислительное разрушение целлюлозы. К. Маркузе

16951. **Защита тканей против гниения и плесени. II.** **Ульрих** (Der Schutz der Textilien gegen Verrottung und Schimmelbefall Prüfmethoden (II). Ulrich H. M.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 3, 278—281 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для защиты текстильных материалов от разрушения бактериями предлагаются природные дубильные в-ва, фенолы и их хлорпроизводные, салициланилид (ширлан), соли Cu, Cr, Cd; мыла и нафтенаты Zr, Cu и Cd, производные F и Hg, пиридиниевые и фосфониевые производные. Эти препараты должны легко растворяться или эмульгироваться, должны быть стойки к нагреву, индифферентны к шлихтам и аппретам, нелетучи, неокрашены, без запаха, и не должны разрушать поверхность металлов и действовать на человеческую кожу. Часть I см. РЖХим, 1956, 8418 А. Пакшвер

16952. **Солидегаль GL — новый выравниватель для кубовых красителей.** **Шель** (Solidegal GL, ein neuartiges Egalisiermittel für Indanthren-Farbstoffe. Scheel Ernst), Melliand-Textilber., 1955, **36**, № 9, 941—947 (нем.)

Солидегаль GL (I), являясь выравнивателем окрасок кубовыми красителями, не задерживает краситель в ванне и, следовательно, не ослабляет интенсивности окраски в отличие от обычно применяемых выравнивателей. Механизм действия I заключается в диспергировании крупных частиц восстановленного красителя до более мелких, и даже до отдельных молекул, а восстановление красителя в присутствии I предотвращает образование крупных частиц. Устранение агрегации красителя ведет к более глубокому и равномерному прокрашиванию, уменьшая отложение частиц красителя на поверхности волокна, повышая тем самым прочность окрасок к трению. Применение I, как правило, не удлиняет времени крашения; наиболее ярко проявляется его действие при сильной циркуляции красильного р-ра и сильном перемешивании материала. Кол-во вводимого I колеблется от 2 до 10 *мл/л* в зависимости от способа крашения, оборудования, модуля ванны, конц-ии красителя. Подробно разобрано действие I для различных групп кубовых красителей. Особенно большое влияние I оказывает на выравнивание окрасок IN-, IN-спец. и IW-красителями, а также красителями, чувствительными к повышенной т-ре. З. Панфилова

16953. **Применение препарата манофаст (двуокиси тиомочевины) в печатании текстильных материалов.** **Круг** (Manofast in textile printing. Krug P.), Dyer, 1955, **114**, № 12, 939, 941, 943, 945, 947 (англ.)

Описаны хим., физ. свойства и возможные пути использования двуокиси тиомочевины (I), как восстановителя в кислой среде. I особенно пригодна в том случае, когда волокно разрушается от действия щел. восстановителей или когда лейкосоединения кубовых красителей лучше фиксируются волокном, чем их щел. соли. Кроме того, некоторые красители лучше разрушаются I в условиях вытравной печати. Описано применение I при печатании кубовыми красителями шерстяных и шелковых тканей, а также изделий из полиамидных и полиэфирных волокон. П. Морыганов

16954. **Значение стандартизации химических продуктов для развития текстильного производства.** **Елинек** (Chemická normalisace podporuje pokrokovou techniku textilní výroby. Jelínek Jaroslav), Normalisace, 1955, **4**, № 12, 272—273 (чеш.; рез. русс.)

Стандартизация красителей и вспомогательных препаратов для текстильного произ-ва, а также сырья в произ-ве вискозного и полиамидного волокон. Стандартизация методов испытаний текстильных материалов в Чехословакии. И. Рез

16955. **Качественный контроль в крашении и отделке текстильных изделий.** **Хиллиард** (Quality control in dyeing and finishing. Hilliard T. H.), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 10, 55—56 (англ.)

16956. **Успехи электронной микроскопии текстильных волокон.** **Гатри** (Progress in the electron microscopy of textile fibres. Guthrie J. C.), J. Text. Inst. Proc., 1956, **47**, № 4, P248—P268 (англ.)

Обзор. 18 микрофото. Библ. 155 назв. Л. В.

16957. **Применение микроскопии в текстильной промышленности.** **Чарлетт** (Textile microtechnique. Charlett S. M.), Fibres, 1955, **16**, № 10, 365—367 (англ.)

Краткий обзор по вопросу о подготовке временных и постоянных микроскопич. препаратов для идентификации и исследования текстильных волокон. Библ. 8 назв. Л. Беленький

16958. **Применение полярографии в текстильной промышленности.** **Петер** (A polarográfia textilipari alkalmazása. Péter Ferenc), Magyar textiltechn., 1956, № 2, 53—57 (венг.)

Обзор. Библ. 20 назв. Г. Ю.

16959. **Определение содержания силикатов и щелочи в ваннах для перекисного беления.** **Фасен, Ламун** (Bepaling van het loog-en het silicaatgehalte in peroxyde-bleekbaden. Faasen N. J., Lamoen F. L. J.), Tex, 1956, **15**, № 2, 188—191 (голл.; рез. англ.)

Описан быстрый объемный метод определения содержания NaOH и силиката в ваннах для перекисного беления. Метод основан на образовании фторсиликата калия из SiO_2, NaF и KCl. Ионы Ca, Mg и Fe не мешают определению. Содержание щелочи не может быть достаточно точно определено в присутствии калгона. О. Матвеева

16960. **Определение устойчивости текстильных материалов к микробиологическому повреждению методом загрязнения их почвой в стандартных условиях.** **Ллойд** (A soil-infection method for the testing of textiles for resistance to microbiological attack. Lloyd A. O.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 10, 1653—1661 (англ.)

Предложена методика нанесения искусств. загрязнения на испытуемую ткань для определения ее устойчивости к загниванию. Приготовляют суспензию из равных частей (по объему) культивированного верхнего слоя почвы, грибкового компоста и несвежей воды. Суспензию протирают через сито 30 меш; 100 *мл* протертой суспензии декантируют и добавляют ~15 *г* белого кизельгура для загущения. С помощью шаблона и ракли определенное кол-во полученной пасты наносят на среднюю часть испытуемой полоски ткани (24×300 *мм*). Полоску сгибают в виде кольца, скрепляют шпилькой и подвешивают на стеклянную палочку. На сгиб кладут цилиндрич. пропитанный водой асбестовый тампон весом 10 *г*. Серию из 10 полосок (или соответствующих образцов пряжи) на двух стеклянных палочках помещают в прямоугольную кювету, содержащую на дне слой воды; кюветы с образцами размещают в инкубаторе, где выдерживают в течение определенного времени при 26°. Повреждение характеризуется динамометрич. испытаниями (после удаления загрязнения). Л. Беленький

16961. **Опыт нормирования методов исследования текстильных вспомогательных материалов. Сообщение 8. Определение устойчивости поверхностно-активных веществ к жесткости воды, к кислотам и солям металлов методом «эмульгирования».** **Нёльке** (Versuche zur Normung der Prüfmethoden für Textilhilf smittel. 8 Mitt. Bestimmung der Härte-, Säure- und Metallsalzbeständigkeit von oberflächenaktiven

Körpern nach der Emulgiermethode. N ö l k e F.), Melliand. Textilber, 1955, 36, № 10, 1073—1074 (нем). Метод состоит в титровании смеси 100 *мл* водн. р-ра (3 *г/л* в дистилл. воде) исследуемого в-ва с 20 *мл* окрашенного (0,01 *г/л* судан-фиолетового BR) CCl_4 р-ром стандартной жесткости (специально приготовленный р-р с жесткостью 100 нем. градусов; 1,0 н. HCl; свежеприготовленный р-р $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 25 *г/л*). После каждой добавленной порции титрующего р-ра встряхивают цилиндр, оставляют его (открытым) в покое на 40 сек. и наблюдают за расслаиванием эмульсии. Титрование закончено, когда за 40 сек. отслаивается 2 *мл* CCl_4. См. РЖХим, 1956, 30395 Л. Беленький

16962 К. Крашение и беление текстильных материалов в аппаратах. 2-ое перер. изд. Вейрих (Das Färben und Bleichen der Textilfasern in Apparaten. 2. neubearb. Aufl. W e y r i c h P a u l. Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer, 1956, VIII, 321 S., 36 DM) (нем.)

16963 К. Аналитическая химия и химико-технологические исследования. Учебник для текстильных техникумов по специальности: аппретура и крашение хлопчатобумажных и шерстяных тканей. Часть I (для II курса); Часть 2 (для III курса). Ганчев, Петков (Аналитична химия и химико-технологични изследвания. Учебник за техникуми по текстил. специальности: Апретура на памучни тъкани и бояджийство и апретура на вълнени тъкани и бояджийство. Г а н ч е в И в., П е т к о в С т. София, Нар просв., 1955, ч. I (за II курс), 168 стр. 5. 80 лв. Ч. II (за III курс) 159 стр. ил., 5, 55 лв.) (болг.)

16964 К. Химические вспомогательные вещества для текстильной промышленности. Георгиу (Produse chimice auxiliare pentru industria textilă. G h e o r g h i u G. N. Bucuresti, Ed. tehn., 1956. 245 p., 8.90 lei) (рум.)

16965 К. Химия и физико-химия текстильных вспомогательных материалов. Том 2. Фрочер (Chemie und physikalische Chemie der Textilhilfsmittel. Bd. 2. F r o t s c h e r H e r b e r t. Berlin, Verl. Techn., 1955, 174 S., 15 DM) (нем.)

16966 Д. Сида многолетняя как новый вид волокнистого сырья. Туголукова В. Я. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т лубяных культур, Глухов, 1956

16967 П. Отбеливающие и дезинфецирующие вещества. Вайбель (Bleaching and disinfecting agents. W a i b e l W i l h e l m) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius and Bruning]. Пат. 2711363, 21.06.55

Предложен состав, содержащий в основном хлорит и нитрат натрия в мол. соотношениях от 1:0,6 до 1:1 О. Славина

16968 П. Способ беления полиамидных волокон перекисями (Procédé pour le traitement des fibres à base de polyamides à l'aide d'agents de blanchiment peroxydés et produits conformes à ceux obtenus) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt Vormals Roessler]. Франц. пат. 1088534, 8.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 166—167 (франц.)]

Для устранения или уменьшения повреждения полиамидных волокон белящими в-вами (напр., H_2O_2, перборатом, перкарбонатом Na или аналогичными в-вами, содержащими перекиси) рекомендуется применять одновременно с последними электролиты, обладающие коагулирующим или обезвоживающим действием, напр. хлориды калия, аммония, натрия. В белящих ваннах, нейтр. или кислых, можно применять, напр., соли церия. Кроме того, рекомендуется применять стабилизаторы (силикат магния), смачиватели и т. д. О. Славина

16969 П. Беление полиамидных волокон. Люттергорст (Bleaching of polyamides. L u t g e r h o r s t A l b e r t u s G e r a r d u s) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Пат. США 2727804, 20.12.55

Текстильные изделия из полиамидных волокон обрабатывают гипохлоритом и затем восстановителем при т-ре >80°. С. Светов

16970 П. Способ кубового крашения при высокой температуре с добавлением в красильную ванну триалканоламина. Мекко (High temperature vat dyeing process using trialkanolamines in the dye bath. M e c c o J e r r y M.) (American Cyanamid Co). Канад. пат. 514521, 12.07.55

Восстановительная ванна, пригодная для крашения кубовыми красителями при высокой т-ре, содержит водн. р-р едкой щелочи и гидросульфита металла, а также стабилизатор против перевосстановления кубового красителя (напр., неорганич. нитрит, неорганич. галогенат или N-содержащее соединение, в котором атом N связан одной ковалентной связью с атомом O и одной ковалентной связью с атомом, отличным от O и N) и по крайней мере 0,1% триалканоламина (напр. триэтаноламина) от веса гидросульфита. В частности указано применение в качестве стабилизатора гидроксиламина, а в качестве триалканоламина—низшего алканоламина, связанного по крайней мере с одним соединением Mg или Mn. В. Уфимцев

16971 П. Способ печатания текстильных изделий нерастворимыми азокрасителями (Procédé de production de couleurs à la glace dans l'impression textile) [Farbenfabriken Bayer A-G.]. Франц. пат. 1086205, 10.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 167 (франц.)]

Для увеличения выхода красителя, повышения устойчивости печатных красок и получения на искусств. волокнах интенсивных окрасок рекомендуется в печатные краски добавлять соли галогенированных алифатич. к-т (напр., монохлоруксусной и монохлорпропионовой к-т) и щелочь в кол-ве 1—2 молей, считая на азосоставляющую. Для получения желаемого эффекта нужно применять диазоаминосоединения, легко распадающиеся на диазосоединение и стабилизатор. Д. Кантер

16972 П. Способ крашения и печатания полиакрилонитриловых волокон (Procédé de teinture et d'impression de fibres en polyacrylonitrile et teintures et impressions ainsi obtenues) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1098497, 27.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 155 (франц.)]

Для крашения и печатания полиакрилонитриловых волокон применяют триарилметановые красители, в которых отсутствуют сульфогруппы и по крайней мере в одном из трех арильных остатков содержится ариламино- или аралкиламиногруппа, напр. вторичная фениламиногруппа в орто- или, преимущественно, парa-положении к центральному атому C. Кроме того, эти красители могут содержать неокрашенные анионы или солеобразующие заместители, способные образовать внутренние соли. Целесообразно красить в водн. ваннах в присутствии диспергаторов, напр. алкилированных бензимидазолсульфокислот или полигликолевых эфиров высших алифатич. спиртов. О. Славина

16973 П. Красящие препараты для крашения и печатания текстильных материалов (Farbstoffpräparate zum Färben und Bedrucken von Textilstoffen) [Durand und Huguenin A.-G.]. Пат. ФРГ 886883, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 49, 11306 (нем.)]

Красящие препараты для крашения и печати содержат кислые сложные эфиры, полученные из многоосновных к-т и енольных соединений циклич. поликетонов и даю-

щие в результате кислотного окисления краситель, водорастворимое органич. основание (от первичного до третичного) или его водорастворимые соли и диспергирующие средства, которые не вступают в р-цию с енольным соединением эфира. Пример: 40 ч. Na-соли кислого сернокислого эфира лейко- 2,1-6,5-антрахинондифенилтиазола, содержащего 50% кубового красителя, растворяют при нагревании в 210 ч. воды и смешиваются с 50 ч. *n*-диметиланилинсульфоната триоксиэтилового эфира триэтаноламина, 100 ч. мочевины и 500 ч. нейтр. крахмально-трагантной загустки. Р-р охлаждают. Затем добавляют 40 ч. 50%-ного р-ра NH_4SCN, 50 ч. 25%-ного р-ра $NaClO_3$ и 10 ч. р-ра NH_4VO_3. Получают препарат, содержащий краситель в тонкодисперсном состоянии. З. Панфилова

16974 П. Способ окрашивания текстильных волокон и получаемые при этом изделия. Монне, Вендлинг (Procede de coloration des fibres textiles et produits industriels nouveaux en resultant. Monnet A., Wendling R.) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1098748, 18.08.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 155 (франц.)]

Для значительного повышения прочности к стирке и трению декоративных эффектов, получаемых плюсованием или печатанием текстильных волокон пигментными эмульсиями (типа масла в воде) известных термопластич смол, содержащих нерастворимый в воде органич. р-ритель, к этим эмульсиям добавляют следующие в-ва: а) аммонийные соли сополимеров стирола и малеиновой к-ты, получаемых, напр., сополимеризацией стирола и малеинового ангидрида в различных соотношениях с последующей обработкой полученных сополимеров при низкой т-ре аммиаком; б) иногда соединение, способное образовывать поперечные связи между группами—CO—NH, напр. CH_2O, триоксиметилен, диметилолмочевину, диметиловый эфир диметилолмочевины, гексаметилолмеламин или гексаметилендиизоцианат. После печатания или плюсования изделия подвергают термич. обработке при 90°. О. Славина

16975 П. Процесс получения ярких набивок на тканях. Биллингсли, Холл (Process of producing dyed lustrous printed pattern effects. Billingsley George A., Jr., Hall William P.) [Joseph Bancroft & Sons Co]. Канад. пат. 507127, 9.11.54

Для получения прочных ярких набивок на целлюлозных тканях применяют водн. печатную краску, содержащую в-ва, образующие термореактивную, отверждающуюся при действии к-т смолу, кислый катализатор и кубовый краситель в виде лейкосоединения или эфира лейкосоединения (напр., антрахиноновый или тиоиндигоидный краситель). Ткань, напечатанную этой краской, высушивают до содержания влаги на 5—15% более обычного и пропускают через отделочную машину, работающую под давлением, нагревают для образования смолы и перехода ее в нерастворимое состояние, затем ткань промывают. Б. Шемякин

16976 П. Способ печатания суперполиамидных волокон. Рейхарт, Шлумпф (Process for printing superpolyamide fibers. Reichart Fritz, Schlumpf Karl) [Ciba Ltd.]. Канад. пат. 515454, 9.08.55

Суперполиамидные волокна печатают краской, содержащей щел. соль сернокислого эфира лейкосоединения кубового красителя, щел. соль нитроарилсульфокислоты (напр., *м*-нитробензолсульфокислоты) в качестве окислителя и в-во, выделяющее к-ту при нагревании (напр., роданистый аммоний). О. Славина

16977 П. Метод получения и применения отделочных препаратов для текстильных материалов. Коэн, Россин (Method of preparing finishing agents for textile materials, method of finishing said textile materials and the finished textile materials resulting from said method. Cohen Oscar P., Rossin Elmer K.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 509988, 8.02.55

Препарат для отделки текстильных материалов представляет собой продукт галоидирования (напр., хлорирования) мономерного продукта конденсации альдегида (напр., CH_2O) с аминосоединением (напр., аминотриазином, мочевиной, тиомочевиной, дициандиамидом, цианамидом или гуанидином) или алкилированного производного этого продукта конденсации. В качестве примеров приведены хлорированные меламиноформальдегидные конденсаты и продукты р-ции хлорамина Т с меламиноформальдегидными конденсатами. Продукты содержат активный галоид (напр., хлор). О. Славина

16978 П. Стойкие водные дисперсии винилсиланолов. Сантелли (Dispersions aqueuses stables de vinylsilanols. Santelli Thomas R.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Франц. пат. 1079899, 3.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 8, 653 (франц.)]

Водные дисперсии винилсиланолов могут быть использованы для придания водоотталкивающих свойств волокнам и тканям из стеклянного волокна. Для получения этих дисперсий подводят pH водн. р-ра винилсиликоната щел. или щел.-зем. металла до 3—8; процесс ведут достаточно быстро во избежание осаждения образующихся силанолов. Среднее число органич. остатков, связанных с каждым атомом Si в молекуле силанола, должно быть 0,05—3,0, а среднее число винильных групп на 1 атом Si 0,05—1,0. Помимо винильных групп в молекуле винилсиланола должен быть по крайней мере один остаток насыщ. углеводорода, содержащий 1—5 атомов С, или же остаток ароматич. углеводорода с 6—7 атомами С. А. Пакшвер

16979 П. Способ облагораживания волокнистых материалов. Хёльшер, Кремер, Шуберт (Verfahren zum Veredeln von Fasermaterialien. Hölscher Friedrich, Craemer Karl, Schubert Rudolf) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 936925, 22.12.55

Текстильные материалы или кожу обрабатывают водн. дисперсиями продуктов полимеризации амидов ненасыщ. к-т (акриловой, метакриловой, кротоновой, малеиновой и фумаровой) и винильных соединений, содержащих реакционноспособные атомы галоидов (дихлорэтилен, β-хлоралкиловые эфиры акриловой к-ты, β-хлорэтилвиниловый эфир и винилхлорид). При конденсации за счет амидных групп и атомов галоида отщепляется HCl и происходит сшивание молекул с образованием сетчатой структуры. В качестве пластификаторов для полимера рекомендуются эфиры акриловой к-ты, виниловые эфиры карбоновых к-т, содержащих не менее трех атомов С и т. д. Для загустевания дисперсии можно применять эмульсии органич. р-рителей с т. кип. от 75 до 220° (бензол, ксилол, толуол, трихлорэтилен), а также крахмал, трагант, пектин и т. д. В дисперсию можно добавлять также пигменты, красители, гидрофобирующие в-ва и т. п Пример: к 250 ч. 40%-ной водн. дисперсии сополимера 45 ч. дихлорэтилена, 50 ч. бутилового эфира акриловой к-ты и 5 ч. амида акриловой к-ты добавляют 150 ч. 8%-ного водн. р-ра аммониевой соли полиакриловой к-ты. В пасту при сильном перемешивании добавляют 250 ч. 60%-ной водн. суспензии TiO_2 и 150 ч. 4%-ного водн. р-ра метилцеллюлозы и затем 200 ч. воды. Ткань из натурального шелка печатают полученной пастой и затем сушат при 80—90°. А. Волохина

16980 П. Обработка текстильных материалов. Пауэрс, Россин (Treatment of textile materials. Powers Donald H., Rossin Elmer H.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 509086, 11.01.55

Ткань обрабатывают водн. р-ром соли аммония или амина и сополимера стирола и малеинового ангидрида в кол-ве 2—15% от веса ткани и водорастворимого алкильного эфира метилолмеламина, который вводится в кол-ве 2—20% от веса соли сополимера. После высушивания на ткани образуется нерастворимая смола. Вместо указанного эфира можно применять в тех же кол-вах термореактивный водорастворимый продукт конденсации алифатич. альдегидов и мочевины, тиомочевины, меламина или дициандиамина, его алкильные эфиры, а также водорастворимый продукт конденсации алифатич. альдегидов и фенолов. З. Панфилова

16981 П. Обработанные найлоновые ткани. Чарлтон, Раттер (Coated nylon fabrics. Charlton William, Rutter Evan G.) [Imperial Chem. Ind. Ltd]. Канад. пат. 515044, 26.07.55

Ткань из полиамидного волокна обрабатывают смесью: 1) полиэфира, полученного из CH_2OHCH_2OH и глицерина, взятых в соотношении 2,6—6 молей (напр., 3 моля) CH_2OH CH_2OH на моль глицерина, и $HOOC(CH_2)_4COOH$, взятой в таком кол-ве, чтобы кислотное число получаемого полиэфира было ниже 10 *мг* (напр., ниже 6 *мг*) KOH на 1 *г* полиэфира; 2) ароматич. диизоцианата, взятого в кол-ве 20—40% от веса полиэфира, и 3) р-рителя для полиэфира. После удаления с ткани р-рителя ее подвергают тепловой обработке. Ю. Васильев

16982 П. Способ повышения стойкости при хранении водных растворов или паст водорастворимых несмолоподобных метилольных производных мочевин или аминотриазинов. Куккерц, Реслер (Verfahren zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit von wäßrigen Lösungen oder Pastern wasserlöslicher. nicht harzartiger Methylolverbindungen von Harnstoffen oder Aminotriazinen. Kuckertz Heinrich, Rössler Georg) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 922101, 10.01.55

Для предотвращения затвердевания при хранении указанных р-ров или паст, применяемых для пропитки и придания жесткости волокнистым материалам, предлагается вводить в них небольшие кол-ва смачивателей и (или) диспергаторов, а также небольшие кол-ва загустителей, не реагирующих с метилольными производными. Пригодны для этой цели продукты р-ции окиси этилена с высокомол. спиртами (в частности, продукт взаимодействия 8 молей окиси этилена с 1 молем додецилового спирта), аминоалкилсульфокислоты (в частности, таурин), соли третичных аминов (в частности, образуемые триэтаноламином с жирными к-тами), сульфокислоты алкилзамещ. ароматич. углеводородов, сернокислые эфиры или сульфокислоты высокомол. спиртов, продукты омыления соединений, полученных в результате обработки высокомол. алифатич. углеводородов SO_2 и Cl_2, соли высокомол. алифатич. жирных к-т, отработанные сульфитные щелока целлюлозного произ-ва. Пример. В 3200 вес. ч. 30%-ного водн. CH_2O с pH 8, 5, установленным посредством NaOH, растворяют 1600 вес. ч. мочевины, нагревают до 45°, выдерживают 30 мин. при этой т-ре и отгоняют в вакууме 1060 вес. ч. воды. К 100 вес. ч. полученного р-ра добавляют: а) 1 вес. ч. продукта взаимодействия хлоруксусной к-ты с обработанной едкой щелочью древесиной, согласно герм. пат. 712666, б) 1,2 вес. ч. продукта сульфирования бутилнафталина, в) 1,2 вес. ч. продукта взаимодействия 1 моля додецилового спирта с 8 молями окиси этилена, г) 1,2 вес. ч. ядрового мыла, д) 2 вес. ч. 50%-ного отработанного сульфитного щелока или е) 3 вес. ч. продукта взаимодействия SO_2 и Cl_2 со смесью высокомол. алифатич. углеводородов с последующим омылением, согласно герм. пат. 715747. После 2-месячного хранения при 25° контрольная проба оказалась нерастворимой, тогда как проба а) умеренно растворялась в холодной и хорошо в теплой воде. Пробы б) — д) хорошо растворялись в воде спустя 3 месяца, а проба е) даже спустя 4 месяца. Аналогично ведут себя и пасты. Я. Кантор

16983 П. Способ получения сульфокислот N-алкилантраниловой кислоты и их производных (Procédé de production d'acides sulfoniques-acides N-alcoylanthraniliques et de dérivés de ces acides sulfoniques) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1093305, 3.05.55 [Teintex,1955, **20**, № 12, 999 (франц.)]

Для стабилизации диазоаминосоединений, служащих для получения окрасок и набивок, применяют N-алкилантранилсульфокислоты. Последние получают нагреванием соединения общей ф-лы: o-$R'(COOH)$-C_6H_3—SO_2R (R'—галоид; R—оксигруппа или остаток аминоалкилсульфокислоты), применяемого в форме щел. безводн. соли, и безводн. алифатич. или циклоалифатич. первичного амина, в присутствии Cu или ее солей. Способ особенно пригоден при проведении р-ции с аминами, аминогруппа которых связана с вторичным атомом C, напр. с изопропиламином и циклогексиламином. О. С.

16984 П. Катализатор для отверждения продуктов конденсации формальдегида (Katalysator für die Härtung von Formaldehyd-Kondensationsprodukten) [Chemische Fabrik Pfersee G. m. b. H.]. Швейц. пат. 300907, 1.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6888 (нем.)]

Растворы, применяемые для пропитки искусств шелка и содержащие продукты первичной конденсации формальдегида с мочевиной или меламином, обогащаются кислотными катализаторами при многократном применении, что приводит к помутнению р-ров. Для предотвращения этого предложено применять в качестве катализаторов смеси NH_4-солей сильных и слабых к-т, напр. смесь NH_4-ацетата и NH_4Cl. Ю. Вендельштейн

См. также: История красильного произ-ва 14291. Строение и св-ва растительных волокон 17385, 17406. Средства, предохраняющие от моли 16167. Методы испытания 15877. Произ-во H_2O_2 16092, Сточные воды 16505

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

16985. Деминерализованная вода для фармацевтической практики. Сондерс (Demineralised water for pharmaceutical purposes. Saunders L.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, **6**, № 12, 1014—1022 (англ.)

Рекомендуется включить в раздел о дистилл. воде в Британской Фармакопее описание получения и свойств деминерализованной водопроводной воды. Последнюю обрабатывают смешанными анионо-и катионообменными смолами. Л. Михельсон

16986. Об одном новом способе получения дистиллированной воды для инъекционных растворов. I. Химическая чистота дистиллированной воды. Трандафилов, Коларнов (Върху един нов начин на получаване на дестилирана вода за инжекционни разтвори. I. Химическа чистота на дестилираната вода. Трандафилов Тр., Коларнов Н.). Изв. Хим. ин-т Българ. Ан, 1955, **3**, 333—344 (болг., рез. русс., франц.)

Разработан новый способ получения дистилл. воды, отвечающей требованиям Государственной Фармакопеи СССР VIII, принятой в Болгарии, к воде дважды перегнанной для инъекционных р-ров. Авторы применили принцип электрофильтра в парах воды для коагуляции

аэрозолей, поставив на перегонную колбу колонку с электродом в центре и другим электродом на поверхности колонки и применив напряжение в 50 000 *в*. Независимо от загрязненности перегоняемой воды, получается вода высокого качества, выдерживающая все испытания, кроме испытания на восстанавливающие в-ва: 0,5 *мл* 0,1 н. р-ра $KMnO_4$ вместо 0,2 *мл*, что авторы объясняют образованием в электрич. поле H_2O_2.
О. Магидсон

16987 Кейфун, японская каломель. С и м а д а (輕粉考.嶋田玄彌), 生薬學雜誌, Сэйякугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 6, № 2, 49—56 (япон.; рез. англ.)

Начало произ-ва каломели (I) (кейфун) в Японии (нагреванием ртути со смесью рапы и глины в железных ретортах и улавливанием сублимата в глиняном сосуде) относится к 1373 г. Получаемая таким образом I отличалась большим объемом и легким весом. Применялась I при лечении сифилиса и в качестве инсектицида.
А. Травин

16988. Изучение индийских местных лекарств М у к е р д ж и (Indian indigenous drugs—need for reserach. M u k e r j i B.), Bull. Nat. Inst. Sci., India, 1955, № 4, 1—14 (англ.)

16989. Химическое строение и фармакологическое действие. Э й т е р (Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung. E i t e r K.), Österr. Chem-Ztg, 1955, 56, № 3/4, 39—48 (нем.)

Обзор данных, относящихся к в-вам из разных групп лекарственных препаратов.
О. Магидсон

16990. Применение нагрева инфракрасными лучами при производстве поливитаминов в виде драже. Б е р м а н, Г р у м б е р г, Р о т, С т э н е с к у, Б е р н ш т е й н, П р и я л ь н и к (Folosirea incălzirii cu radiaţii infraroşii la fabricarea drajeurilor şi polivitaminelor. B e r m a n A., G r u m b e r g R., R o t h A., S t ă n e s c u D., B e r n ş t e i n A. P r i a l n i c A.), Rev. chim., 1955, 6, № 2, 92—96 (рум., рез. русс.)

Дано теоретич. изложение принципа облучения вообще и в особенности облучения ИК-лучами. Описана конструкция и работа лампы для облучения ИК-лучами. Указывается способ установки ламп на котлах для драже и получаемое сокращение времени в связи с применением этого способа.
Л. Михельсон

16991. Микроопределение алкалоидов с помощью хромотроповой кислоты. А к и я, О к у и, М о т о х а с и (クロモトロプ酸によるアルカロイド類の微量檢出及び定量法について. 秋谷七郎, 奧井誠一,本橋信夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 2, 209—210 (япон.; рез. англ.)

Найдено, что применение хромотроповой к-ты упрощает колориметрич. определение метилендиокси-группы в алкалоидах и позволяет определять в-ва, содержащие указанную группу в кол-ве 5—10γ/*мл* в виде CH_2O с точностью $\pm 1\%$. Окрашенные соединения и в-ва, содержащие примеси, могут анализироваться при высоких разбавлениях.
М. Колосова

16992. Ионообменное хроматографическое разделение морфина и атропина. Б л а у г (The ion exchange chromatographic separation of morphine from atropine. B l a u g S e y m o u r M.), Drug Standards, 1955, 23, № 4, 143—146 (англ.)

Для разделения морфина (I) и атропина (II) использованы амберлит IR-4B (A-4B) в качестве слабоосновной и амберлит IRA-410 (A-410) в качестве сильноосновной ионообменной смолы в колонках размерами 1×20 *см* и 1×40 *см*. Р-р 0,2 *г* сульфата I в 20 *мл* 75%-ного метанола пропускали через колонку с A-410 при режиме 0,15 *мл* р-ра на 1 *мл* смолы в 1 мин.; элюаты титровали 0,02 н. HCl в присутствии бромтимолсинего. Параллельно р-ры сульфата I пропускали через двухслойную колонку с нижним слоем A-410 и верхним—A-4B; в последнем случае в метанольном элюате не обнаружено I. Аналогично через двухслойную колонку пропускали 0,05%-ный р-с рульфата II в 75%-ном метаноле; элюаты титровали как при I. Сульфат I и сульфат II не могут быть разделены с помощью слабоосновной смолы, превращающей их в свободные основания без адсорбции того и другого. A-410 поглощает все анионы, но не поглощает I количественно; однако, применяя упомянутую двухслойную колонку, можно осуществить колич. разделение I и II: A-4B превращает оба алкалоида в свободные основания и поглощает все анионы, а A-410 поглощает ионы морфината и не адсорбирует основание II вследствие его фенольного характера. Элюирование I из колонки не является необходимым, так как он может быть определен спектрофотометрически в присутствии II. При желании колич. элюирование I можно осуществить с помощью 1 н. H_2SO_4.
Ю. Вендельштейн

16993. Отделение морфина от кодеина с помощью ионообмена. Г р а н т, Х и л т и (The separation of morphine from codeine by means of ion exchange. G r a n t E r n e s t W., H i l t y W a y n e W.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. ed., 1953, 42, № 3, 150—152 (англ.)

Способ отделения морфина (I) от кодеина (II) основан на том, что при действии на смесь I и II сильноосновной анионообменной смолы, типа четвертичного аммониевого основания, I благодаря своему фенольному характеру задерживается смолой, а II не изменяется. Наиболее совпадающие результаты были получены с амберлитом Xε 75 после обработки его 10%-ным р-ром NaOH с последующей отмывкой водой до нейтр. р-ции. Загруженная этой смолой колонна (~25 *см*) промывалась 95%-ным CH_3OH, после чего через нее пропускался р-р смеси 0,1345 *г* сульфата I и 0,1635 *г* фосфата II в 20 *мл* воды. Выделившийся в виде свободного основания II вымывался 95%-ным CH_3OH (до 100 *мл*) и определялся титрованием элюата (после разбавления водой) 0,01 н. H_2SO_4 в присутствии метиленового синего—метилового красного, выход II в пересчете на фосфат 0,1629 *г*. Колонну промывали водой (100 *мл*+50 *мл*), после чего вымывали I 125 *мл* 2%-ной H_3PO_4 и затем водой до объема элюата в 250 *мл*. В элюате определяли I спектрофотометрич. методом, разработанным на основе факта, что подкисленный водн. р-р I имеет в УФ максимум поглощения при 285 *мμ*. В этой области откалибрована кривая для стандартного водн. р-ра сульфата I в конц-ии 1—5 *мг* на 25 *мл* р-ра, содержащих 0,2 *мл* H_2SO_4. С помощью этой кривой найдено в элюате 0,1358 *г* сульфата морфина.
И. Горбовицкий

16994. Объемный метод определения кофеина в фармацевтических препаратах. Х а н т Г. Я., Аптеч. дело, 1956, № 1, 38—40

Предложен объемный метод определения кофеина (I) и I-бензоата Na, дающий допустимую погрешность определения и выполняемый значительно быстрее весового. Точную навеску I (0,11—0,12 *г*) растворяют в мерной колбе на 100 *мл* в 20 *мл* воды, добавляют 5 *мл* 2 н. H_2SO_4, 50 *мл* 0,1 н. р-ра йода, размешивают, доводят до метки, через 15 мин. фильтруют, отбрасывая первые 30 *мл* фильтрата; 50 *мл* полученного фильтрата титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$; 1 *мл* 0,1 н. р-ра йода соответствует 0,00485 *г* безводн. I. При анализе р-ров I-бензоата Na в ампулах (10 и 20%-ного) отмеривают объем пробы, отвечающий 0,32 *г* сухого в-ва и поступают далее, как указано выше.
Ю. Вендельштейн

16995. Колориметрический способ определения болдина. М а л ь к а н д ж о (Determinazione colorimetrica della boldina. M a l c a n g i o A. M.), Farmaco. Ed. Scient., 1955, 10, № 5, 263—267 (итал.; рез. англ.)

Болдин—тетрациклич. алкалоид с двумя бензольными кольцами, каждое из которых обладает функцией гваякола, т. е. фенольной функцией в орто-положении к метоксильной группе. При кипячении болдина в течение 15 мин. с HBr к-той получают р-р, который, даже при сильном разбавлении, дает пурпурно-коричневое окрашивание со щелочью. Эта р-ция использована для колориметрич. определения болдина в жидких экстрактах. Л. Михельсон

16996. Испытание препаратов *Rauwolfia serpentina*. **Пиллай, Рао, Рао** (Assay of *Rauwolfia serpentina* preparations. Pillay P. P., Rao S. B., Rao D. S.), Indian J. Pharmacy, 1955, **17**, № 5, 95—97 (англ.)

Описан метод определения конц-ии суммы алкалоидов из *Rauwolfia serpentina*. Алкалоиды извлекают смесью бзл.+хлф., прибавляют эфир (для понижения растворимости в $CHCl_3$), экстрагируют 2 н. H_2SO_4 и хроматографируют на бумаге в среде C_4H_9OH—HCl—вода. Присутствие резерпина и серпентина устанавливают по флуоресценции и величине R_f. Определение резерпина осуществляют флуорометрич. методом после хроматографич. отделения. Спиртовый экстракт 0,45 *кг* корней *R. serpentina* упаривают, экстрагируют водой и выделяют алкалоиды NH_3 и NaOH (фракция а). Нерастворимый остаток от водн. экстракции промывают петр. эфиром, экстрагируют спиртом и упаривают (фракция б). 0,1 *г* фракции а (или 0,3 *г* фракции б) встряхивают 1 час с 25 *мл* $CHCl_3$, 25 *мл* 95%-ного спирта и 2 *мл* конц. NH_3, прибавляют 100 *мл* эфира и отделенный водн. слой дважды промывают $CHCl_3$ (по 10 *мл*). Соединенные экстракты встряхивают с 25 *мл* 2 н. H_2SO_4 подщелачивают NH_3 и экстрагируют $CHCl_3$. Из водн. слоя 0,1 н. NaOH выделяют дополнительное кол-во алкалоидов. М. Колосова

16997. Исследование спорыньи. Часть II. Алкалоиды североамериканской спорыньи. Свобода, Шаховской, Оливер, Диллер, Бартон, Барнс (Studies in ergot. II. Alkaloids of North American ergot. Svoboda Gordon H., Shahovskoy George, Oliver A. Thornton, Diller Erold, Barton Florence, Barnes Albert J., Jr), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 5, 257—262 (англ.)

Измельченную при охлаждении твердой CO_2, североамериканскую спорынью (С) обезжиривают бензином, затем перколяцией бензолом, лишенным тиофена, извлекают пептидные алкалоиды. Бензол отгоняют в вакууме, основание обрабатывают эфиром, прибавляют к эфирному экстракту фталевую к-ту и полученные фталаты перекристаллизовывают из ацетона. Получают смесь фталатов эрготамина и эргокристина, которые разделяют фракционированной кристаллизацией оснований, извлеченных бензолом без тиофена из подщел. NH_4OH р-ров фталатов в воде. Помимо названных алкалоидов обнаружено также присутствие эргоновина, что отличает американскую С (ржаную, твердопшеничную и ячменную) от Европейских продажных С. Канадская и японская С также содержат эргоновин. Часть I см. РЖХим, 1955, 33011. Л. Михельсон

16998. Определение дигоксина в препаратах. Бейнс (The assay of digoxin preparations. Banes Daniel), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 6, Part 1, 355—357 (англ.)

Определение дигоксина (I) основано на образовании синей окраски при воздействии в щел. среде *м*-динитробензола (II) на бутенолидный цикл. Испытуемый препарат сравнивается при 615 *мμ* со стандартным I. Щел. р-р II готовят растворением 1,6 *м*-динитробензола в 80 *мл* горячего спирта. По охлаждении прибавляют 1 *мл* 10% р-ра гидрата окиси тетраметиламмония и доводят спиртом общий объем до 100 *мл*. Разработан также способ определения гигоксина в присутствии I. Ошибка в определении I не превышает 2,5%, если содержание гигоксина в препарате менее 8%. Общее кол-во I и гигоксина определяется методом Келлер-Килиани. О. Магидсон

16999. Изменения гидрохлорида витамина B_1 при добавлении различных веществ. Уэо, Харада (種々の添加剤を加えたときのビタミン B_1 の變化について. 上尾壓次郎. 原田正男), ビタミン, Витамин, Vitamins, 1954, **7**, № 8, 729—734 (япон.)

Хлоргидрат тиамина приобретает окраску под влиянием гидрохлорида тиохрома, образующегося при разложении тиамина в процессе гранулирования с использованием латунной аппаратуры и недостаточно чистого NaCl. По мнению авторов, появление окраски можно предупредить в том случае, если воспрепятствовать взаимодействию тиамина с медью, железом и другими металлами, обладающими недостаточной степенью чистоты. В-ва щел. характера усиливают разложение и появление окраски. Было установлено, что использование крахмала в качестве добавки давало хорошие результаты. В. Иоффе

17000. Промышленное получение витамина Р из листьев чая. Курсанов А. Л., Запрометов М. Н., Физиол. растений, 1955, **2**, № 4, 387—391

Авторами приготовлен из чайного листа препарат (П) витамина Р, обладающий более высокой биологич. активностью (капилляроукрепляющее действие), чем аналогичные зарубежные П. Разработаны лабор. и технологич. методы получения П, приведено его краткое описание, начато произ-во П в виде порошка для употребления перорально. Дальнейшей задачей является повышение чистоты П и изготовление ампулированного П для парэнтерального введения. И. Горбовицкий

17001. Полупромышленное производство и свойства актиномицинов из *Streptomyces S.* **67. Делькамб** (Préparation semi-industrielle et propriétés d' actinomycines de *Streptomyces S.* 67. Delcambe L.), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 12, 1283—1292 (франц.; рез. голл., англ., нем.)

Для получения менее токсичного актиномицина была сооружена полузаводская установка с 500-*л* ферментатором. После отделения мицеллия на фильтрпрессе культуральная жидкость извлекалась CCl_4 на колонне, заполненной кольцами Рашига, по противотоку. Остаток после отгонки CCl_4 в вакууме очищался хроматографией на окиси алюминия. Полученные фракции изучались на основании спектра поглощения и состава аминокислот. О. Магидсон

17002. Химия хлорофилла и его значение в фармации. Келлер (Chemie und pharmazeutische Bedeutung des Chlorophylls. Keller W.), Pharmazie, 1955, **10**, № 4, 213—225 (нем.)

Обзор о способах получения хлорофилла (I) и его растворимых производных и областях медицины, в которых I испытывался или нашел применение (в частности как дезодоратор). Излагается проблема измерений запахов и оценки дезодорирующей активности. Обсуждается механизм действия. Библ. 79 назв. И. Горбовицкий

17003. О химической характеристике *Artemisia maritima* **L., Борсуцкий** (Beitrag zur chemischen Kenntnis der *Artemisia maritima* L. Borsutzki H.), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 7, 336—340 (нем.)

Описаны способы, примененные автором, для отделения примесей от сантонина (I), при его выделении из *Artemisia maritima* L., произрастающей в Германии. К числу примесей относятся жиро- и воскоподобные в-ва, хлорофиллы, производные флавона, и самого I,

а также α-окси-I, десмотропо-I и дигидро-I. Для отделения указанных примесей от I использовались в качестве р-рителей петр. эфир, эфир, хлф. и спирт; применялись также графич. методы фракционирования компонентов. Л. Михельсон

17004. Изготовление эталонного экстракта синюхи (*Extractum polemonii coerulei*). **Вейдерпасс, Кирш** [Siniladva etaloonekstrakti (*extractum polemonii coerulei* valmistamine. Veiderpass N., Kirsch L.], Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1954, № 36, 192—148 (эст.; рез. русс.)

Экстрагированием корней синюхи 40%- и 20%-ным спиртом и хлороформной водой изготовлены три сухих экстракта с выходами (в вес.%) 20,5, 23 и 28,3 или 27,28 и 30% эталонного экстракта соответственно, легко растворимых в воде. При хроматографировании р-ров экстрактов на $Al(OH)_3$ обнаружено, что все хроматограммы разделяются на три главные зоны: светло-коричневую, интенсивно желтую и сильно флуоресцирующую синевато-белую. Хроматограммы промывались 95%-ным спиртом: первая фракция имела желтоватый цвет и интенсивную синевато-молочную флуоресценцию и после разбавления водой и взбалтывания сильно пенилась; вторая, бесцветная фракция имела зеленовато-синюю флуоресценцию и по разбавлении водой не пенилась. Полученные экстракты характеризуются по Кофлеру гемолитич. индексами 5714, 5194 и 4444 соответственно. Наиболее пригодным для изготовления галеновых препаратов, как наименее гигроскопичный и наиболее экономный, оказался экстракт на 20%-ном спирте. О. Чернцов

17005. Влияние полисорбата 80 на экстрагирование лекарственного растительного сырья. II. Желтокорень. Деркатч, Голдберг, Стиджи, Гринберг, Фонда (Effects of tween 80 in the extraction of crude vegetable drugs. II. Hydrastis. Derkatch Sidney, Goldberg Arthur, Stigi John, Greenberg Isidore, Fonda Lyman D.), Drug Standards, 1955, **23**, № 1, 32—34 (англ.)

Добавки эмульгатора «твин 80» в кол-ве 0,05% влияют на скорость и полноту при извлечении алкалоидов из желтокорня (*Hydrastis canadensis*), облегчая извлечение р-рителем, состоящим из 2 ч. спирта и 1 ч. H_2O. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 66350. О. Магидсон

17006. Изучение устойчивости черной горчицы. II. О гидролизе синигрина. Вейс-Фог (Unders'gelser over holdbarheden af sort sennep. II. Unders'gelser over sinigrinets spaltning. Weis-Fogh O.), Dansk tidsskr. farmaci, 1954, **28**, № 6, 117—129 (дат.; рез. англ.)

Изучено влияние pH на гидролиз синигрин-мирозина при 10- и 20-минутном гидролизе в буферном р-ре с pH от 3,0 до 10,5. Оптимальное pH 6,5—7,5. Исследовано влияние т-ры на скорость гидролиза в смесях 1 ч. препарата +20 ч. воды. Температурные коэфф. вычислены графически на основании данных гидролиза и оказались следующими: Q_{10} (10°—20°)=2,1; Q_{10} (20°—30°)= =1,4 и Q_{10} (30°—40°)=1,0—0,95. Оптимальная т-ра процесса 30°—40°. Q_{10} (20°—30°) для синигрина+мирозин 1,7 при pH 6,0. Часть I см. РЖХим, 1956, 44651. Л. Михельсон

17007. Упрощенный способ выделения капсаицина при помощи окиси алюминия. Шенк (Eine vereinfachte Methode zur Isolierung von Capsaicin mittels Aluminiumoxyd. Schenk G.), Scientia pharmac., 1955, **23**, № 4, 241—242 (нем.)

50 *г* маслосмолы перца смешивают в делительной воронке с равным кол-вом жидкого парафина и несколько раз взбалтывают с 80%-ным CH_3OH (всего 500 *мл*). Объединенную метанольную вытяжку пропускают через поглотительную колонну (высота 20 *см*, диам. 2,5 *см*), состоящую из 100 ч. Al_2O_3 и 1 ч. медицинского угля. При вымывании метанолом получают ~400 *мл* бесцветного р-ра (желтоокрашенный р-р для дальнейшей обработки непригоден), который упаривают до ~50 *мл* и взбалтывают с эфиром (5 раз по 50 *мл*) Объединенную эфирную вытяжку высушивают 2*г* Na_2SO_4, эфир отгоняют, остаток кипятят 20 мин. с 400 *мл* петр. эфира, фильтруют и охлаждают. Как только выделяются капли капсаицина (I), снова кипятят 20 мин. и фильтруют в равный объем горячего петр. эфира. При длительном стоянии в рефрижераторе получают 1,05 *г* I в виде светло-желтых кристаллов. А. Травин

17008. Изучение суспендирующих свойств очищенной камеди *Achras sapota*. Брайан, Уинтер (Investigating the suspending properties of purified sapote gum. Bryan Jack T., Wintter John E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 11, 682—684 (англ.)

Для получения камеди *Achras sapota* (I) в чистом виде 25 *г* неочищ. продукта растворяют в 250 *мл* воды при 90°, к охлажд. и отфильтрованному р-ру прибавляют 30 *мл* 5%-ного р-ра NaClO, оставляют на 48 час. в рефрижераторе, добавляют 120 *мл* CH_3OH, отделяют осадок I и промывают его 100 *мл* CH_3OH и 50 *мл* эфира; выход 66,4%. По скорости оседания суспензий, измеряемой электрофотометрически, изучены суспендирующие свойства I в сравнении с гуммиарабиком (II), трагакантом (III), пектином и Na-карбоксиметилцеллюлозой. Найдено, что I выдерживает сравнение с II и III, но уступает, как суспендирующее средство, остальным препаратам. Добавление спирта (от 5 до 15%) почти не изменяет суспендирующей способности I. Оптимальные для устойчивости суспензий значения pH находятся в пределах 5—8. А. Травин

17009. Камедь Guar как склеивающее и разрыхляющее средство для таблетирования. Итертон, Плац, Косгров (Guar gum as a binder and disintegrator for certain compressed tablets. Eatherton L. E., Platz P. E., Cosgrove F.P.), Drug. standards, 1955, **23**, № 2, 42—47 (англ.)

При поисках эффективных и недорогих склеивающих и разрыхляющих в-в для получения таблеток были испытаны 3 сорта камеди Guar (I), отличающиеся главным образом размерами частиц, для таблетирования листьев *Digitalis* (в порошке) (II), сульфатиазола (III), лактозы (IV) и тироида (V). I представляет собой очищ. млечный сок семян растений *Gyamopsis tetragonaloba* или *C. proraloides*, состоящий почти полностью из полисахарида галактоманнана. Найдено, что в дистилл. воде при pH 5,9 образуются удовлетворительные по вязкости слизевые р-ры I. Mucilago, содержащее 1,5% I (всех сортов), оказалось пригодным как склеивающее средство для испытывавшихся в-в. Образцы гранул с III были высушены в виде опыта ИК-светом (15 мин. на расстоянии 15 *см* от ИК-лампы на 500 *вт*); при хранении (60 дней) их цвет не изменился. В качестве разрыхляющего в-ва проверялся сухой I (все сорта) в кол-вах 0,5%, 1% и 1,5%. В качестве скользящего в-ва к гранулам добавлялся стеарат Mg (0,5%). Найдено, что добавка к гранулам 1,5% I (всех сортов) дает хорошую распадаемость таблеток с III (0,8—1,13 мин.) и IV (3,3—7,5 мин.); не отмечено также изменения цвета таблеток. При хранении (500 час.) таблеток с II, III и V при т-ре выше 40° и влажности 81% хорошую распадаемость сохранили лишь таблетки с III, остальные размягчились и время их распадаемости резко повысилось И. Горбовицкий

17010. Альгиновая кислота и ее производные в качестве связующих и разрыхляющих веществ в производстве таблеток. Гердинг, Де-Кей (Alginic acid and its derivatives as binding and disintegrating

agents in tablet manufacture. Gerding Thomas G., Dekay H. George), Drug Standards, 1955, **23**, № 4, 132—138 (англ.)

Исследованы указанные свойства альгинов (кельказола, кельгина XL, кельколоида и кельтозы) при изготовлении на ротационной машине таблеток NaCl, сульфатиазола, $Al(OH)_3$ и трисиликата Mg, в сухом состоянии и в виде р-ров, сравнительно и обычно применяемыми связывающими и гранулирующими препаратами (сиропом, жидкой глюкозой, пастой крахмала, р-ром желатина и р-ром желатин-акации), причем определялась твердость и степень грануляции получаемых таблеток. Таблетки, полученные с добавлением сухих альгинов и последующим смачиванием водой, оказались лучшими по степени разрыхляемости. Наилучшие гранулирующие качества показала кельтоза; кроме того, приготовленные с ее применением таблетки обладают лучшими внешними качествами. Ю. Вендельштейн

17011. Пектин как вспомогательный материал в фармацевтическом производстве. Долеш (A pektin mint gyógyászerészati segédanyag. Dolesch József), Gyógyszerész, 1955, **10**, № 9, 172 (венг.)

Обзор. Г. Ю.

17012. Отделение дигитоксина и дигоксина от их ацетильных соединений методом хроматографии на бумаге. Рохатги (The identification of digitoxin and digoxin from their acetyl compounds by means of paper chromatography. Rohatgi S.), J. Amer. Pharmac. Assoc Scient. Ed., 1955, **44**, № 7, 428—431 (англ.).

Описан способ определения и отделения дигитоксина от смесей α- и β-ацетилдигитоксина. и дигоксина от α-ацетилдигоксина с помощью хроматографии на бумаге. Нелетучий р-ритель состоит из пропиленгликоля или формамида в неподвижной фазе и смесей бзл. с хлф. в подвижной фазе. Цветные р-ции Раймонда основаны на действии метадинитробензола, а затем щелочи на алгюконовую часть глюкозида, характерную для 5-членного ненасыщ. лактонового кольца. По этой р-ции α-производные дают пурпуровые пятна, которые ясно отличны от темно-синих пятен образованных β-производным. Точность метода— ниже 2 *мг*. О. Славина

17913. О шерстяном жире. Сообщения 2 и 3. Янекке (Ueber Wollfett. 2.—3. Mitteilungen. Janecke H.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, **95**, № 16, 376—378; № 22, 508—511 (нем.).

Сообщение 2. Обзор сведений о химии спиртов шерстяного жира, составленный на основании новых литературных данных. За последнее десятилетие появилось много новых точек зрения по вопросу о составе шерстяного жира. *Сообщение 3.* Обзор компонентов шерстяного жира (I) с целью выяснения влияния их на его эмульсионные свойства, благодаря которым I является употребительной мазевой основой в фармацевтич. препаратах. Установлено, что наиболее активными эмульгирующими компонентами I следует считать холестерин и диолы, однако, полностью состав I еще не установлен и вопрос о компонентах, обусловливающих его особую активность, остается открытым. Сообщение I см. РЖхим, 1956, 31021. Л. Михельсон

17014. Совместимость и стабильность лекарственных форм, включающих бацитрацин. Гросс (Bacitracin formulation, compatibility, and stability. Gross Herbert M.), Drug and Cosm. Ind., 1955, **76**, № 5, 630—632, 686, 703—713 (англ.).

Антибиотик бацитрацин (I) (производится штаммом бактерий *Bacilus licheniformis*) широко применяется как лекарственное средство *per se* или в комбинации с другими в-вами. I не дает аллергич. явлений. Им лечат инфекции, для которых он специфичен или более эффективен, чем пенициллин. I имеет большую ценность для лечения некоторых устойчивых к пенициллину инфекций. I — нейтр. полипептид, растворимый в воде, не токсичен. Сообщаются подробные сведения о физ.-хим. свойствах I, о составе и способах получения различных лекарственных форм, содержащих I (р-ры, мази, таблетки, драже и др.), о хим. совместимости I с различными лекарственными в-вами. Исследована (приведены 11 кривых) термич. стабильность во времени лекарственных форм, содержащих I. Дан краткий литературный обзор о синергизме I с другими антибиотиками. И. Горбовицкий

17015. Стабильность водных растворов глюконата железа. Джонсон, Томас (The stability of aqueous solutions of ferrous gluconate. Johnson C. A., Thomas J. A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, **6**, № 12, 1037—1047 (англ.).

Растворы глюконата 2-валентного железа (I) следует разливать только в сосуды малых размеров, наполняя их доверху, иначе происходит окисление I на 30—50%; следует употреблять максим. конц-ию I, совместимую с образованием стойкого р-ра, причем подходящим можно считать 10%-ный р-р; для придания приятных вкусовых качеств следует прибавлять ароматизирующее в-во, в состав которого входит около 20% апельсинового сиропа и 0,3% лимонной к-ты; если р-р нужно хранить защищенным от света, следует к нему прибавить небольшое кол-во моногидрата декстрозы (II) (7,5%), если хранение ведется на свету, то кол-во II следует увеличить до 20%. Хранение на свету сопровождается образованием нежелаемого продукта, который осаждается в твердом виде в частично заполненных бутылках. Л. Михельсон

17016. Устойчивость некоторых барбитуратов в растворе. III. Устойчивость барбитуратов, приготовленных по Датской Фармакопее (1948 года). Нуппенау (Holdbarheden af nogle barbitursyrederivater i opløsning. III. Holdbarheden af barbitursyrepraeparaterne I. ph. dan. 48. Nuppenau Helge), Dansk tidsskr. farmaci, 1955, **29**, № 3, 45—65 (дат.; рез. англ.)

Добавки 1 ч. спирта к р-ру, содержащему 1 ч. барбитурата и 8 ч. воды, уменьшают скорость разложения фенемаля (I) и диемаля (II) при 20° соответственно в 1,2 и 1,5 раза. Под действием света скорость разложения различных фармацевтич. препаратов I возрастает лишь незначительно. На основании кинетич. опытов автор ограничивает допустимый срок хранения 9,65%-ного р-ра I и 9,70%-ного р-ра II соответственно 1 и 2 месяцами. Препараты I: *Mixtura aethylmorphini barbiturica, Solutio phenemali fortior* и *Solutio phenemali mitis* могут храниться соответственно 2,1 и 1 месяц; все эти препараты не следует защищать от света. Инъекционный препарат (ИП) II, содержащий 100 *г* Na-соли II в 100 *г* спирта + 820 *г* воды за 67 час. при 20° разлагается на 9,7%; предварительное нагревание этого р-ра при 100° в течение 15 мин. обусловливает потерю II порядка 7%. ИП аллилпропималя (III), содержащий 100 *г* III, 250 *г* уретана (IV), 250 *мл* 1 н. NaOH, 150 *г* спирта и воду до объема в 1 *л*, настолько устойчив, что даже после обработки в автоклаве при 120° в течение 20 мин. он разлагается всего на 3,8%. При ~20° этот препарат можно хранить в течение 2 лет. ИП I, содержащий 30 *г* I, 67,2 *г* Na соли I, 250 *г* IV, 150 *г* спирта, 125 *г* стерильного глицерина и недостающий до 1 *л* объем воды, за 20 мин. нагревания в автоклаве при 120° разлагается на ~8,8%; этот ИП можно сохранять при 20° в течение 6 месяцев. ИП пентималя, по составу аналогичный ИП III, менее устойчив, чем ИП III и может храниться только в течение 3 месяцев. Наименее устойчивый ИП энгексималя не должен подвергаться термич. обработке и может храниться только в течение 2 дней. Часть II, см. РЖХим, 1956, 46404. Н. Полянский

17017. Исследование эмульгирования с помощью ультразвуковых волн. I, II. Бил, Скауэн (A study of emulsification with ultrasonic waves. I, II. Beal Harold M., Skauen Donald M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 8, 487—490, 490—493 (англ.)

I. Изложено исследование эмульгирования с помощью ультразвука с применением генератора с частотами 300, 500, 750 и 1000 *кгц* в камерах из пайрекса, ацетилцеллюлозы и легкоплавкого стекла с латунной диафрагмой, причем лучшими оказались первые 2 типа камер; в качестве разбавителя применен 50%-ный водн. р-р пропиленгликоля; разбавление варьировалось от 1:250 до 1:1000. Р-ры применявшихся эмульгаторов подвергались действию ультразвуков в течение 7, 5, 15 и 30 мин., причем установлено, что после озвучивания р-ры моностеарата полиэтиленгликоля 400, траганта и твердого мыла обнаруживают значительную потерю вязкости, а вязкость р-ров акации, лаурилсульфата Na и полисорбата 80 остается неизмененной, что следует учитывать при выборе эмульгатора для получения фармацевтич. эмульсий.

II. Показано влияние т-ры и времени на эмульгирование с помощью ультразвуковой энергии хлопкового масла, легкого жидкого петролатума и очищ. скипидара. В качестве эмульгатора лучшие свойства показало твердое мыло (эмульгирует в течение 3 мин., величина частиц 0,2—10 μ с небольшим числом частиц выше 5 μ), моностеарат полиэтиленгликоля дает эмульсии, похожие на предыдущие, устойчивые в течение 3 месяцев, но расслаивающиеся при непродолжительном периоде озвучивания; полисорбат 80 стоит на 3 месте по качеству образуемых эмульсий; за ними следует акация (эмульсии расслаиваются в течение недели), лаурилсульфат Na и трагант, обнаруживший весьма слабые эмульгирующие свойства.

Ю. Вендельштейн

17018. Приготовление синтомициновой эмульсии в аптечной практике. Артемов Н. П., Аптеч. дело, 1955, **4**, № 5, 34

Касторовое масло (20 *г*) и 20 *мл* воды выливают на 5 *г* эмульгатора (абрикосовая камедь), быстро растирают и разводят водой до 100 *г*. Затем прибавляют 1 *г* тщательно растертого порошка синтомицина и интенсивно встряхивают всю эмульсию. Эмульсия не расслаивается и является термостойкой. О. Магидсон

17019. Приготовление жировых эмульсий для внутривенного питания. Гейер, Олсен, Андрус, Уодделл, Стэр (Preparation of fat emulsions for intravenous alimentation. Geyer Robert P., Olsen F. Russell, Andrus Stephen B., Waddell William R., Stare Fredrick J.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1955, **32**, № 6, 365—370 (англ.)

Для приготовления жировых эмульсий, применяемых при внутривенном питании больных, эмульгирование производят в гомогенизаторе высокого давления в атмосфере азота. Эмульсии содержат 10—15% масла с величиной диспергированных частиц<1 μ. В качестве стабилизатора применяются тщательно очищ. трижды осажденные соевые фосфатиды (в кол-ве 1,0—2,5%). Два других компонента эмульсий клинич. типа: Demal—14 (0,5—1,0%) и Pluronic—F 68 (0,2—1,0%). Для обеспечения стерильности эмульсий они разливаются в герметически закрывающиеся бутыли и автоклавируются. Г. Фрид

17020. Изучение возможного образования комплексов в аспирин- полиэтиленгликолевых суппозиториях. Рейвел, Блауг, Лак (Study of possible complex formation in aspirin-polyethylene glycol suppositories. Ravel K., Blaug S. M., Lach J. L.), Drug Standards, 1956, **24**, № 1, 11—13 (англ.)

0,6 *г* аспирина (I) взбалтывалось 3 часа при 30° с 50 *мл* 0,001 н. р-ра H_2SO_4 и различными кол-вами полиэтиленгликоля (II), после чего в аликвотном объеме титрованием $Ba(OH)_2$ (индикатор бромтимол) определялось содержание аспирина. Комплексообразование с II проявляется в незначительной степени, что позволяет рекомендовать применение I в суппозиториях с полиэтиленгликолем. О. Магидсон

17021. Применение полиэтиленгликоля для обработки пилюль и таблеток. Ульрих (Verwendung von Polyäthylenglykol zum Dragieren und Tablettieren. Ullrich W.), Österr. Apoth.-Ztg., 1955, **9**, № 40, 621—622 (нем.)

Ускорение и облегчение процесса обработки таблеток и пилюль, а также упрощение применяемой для этой цели аппаратуры достигается заменой сахара полиэтиленгликолем (Carbowax 6000 (I) и применением в качестве р-рителя вместо воды этилового спирта. Таблетки загружают в котел и прогревают теплым воздухом, затем добавляют 25%-ный спирт. р-р I нагретый до 50°; таблетки высушивают струей теплого воздуха и вновь добавляют I до образования тонкой пленки на поверхности. Третий раз обрабатывают 40%-ным р-ром I, содержащим краситель. Получаемые таблетки нетоксичны, пригодны для диабетиков, покрыты прочной и стойкой пленкой. Продукт из I (Carbowax 4000) предлагается также в качестве скользящего и связующего средства. Н. Сандлер

17022. Время распадаемости таблеток. Уэрт (Disintegration time of tablets. Wirth Carlos M. P.), Chemist Analyst, 1955, **44**, № 3, 84 (англ.)

Описано простое устройство для определения времени распадаемости таблеток, состоящее из прозрачного пластмассного флакона для таблеток, внизу которого на углу между стенкой и дном делают узкие вырезы. В флакон помещают исследуемую таблетку и движениями вверх и вниз при погружении в изучаемой жидкости устанавливают время распадения.

О. Магидсон

17023. Покрытие таблеток посредством сжатия; новый метод дражирования таблеток. Линде (Överdragning av tabletter genom kompression. En ny metod för dragering av tabletter. Linde Stig), Svensk farmac. tidskr., 1955, **59**, № 35, 857—861 (швед.)

Краткое описание (с приложением чертежей) современной машины для дражирования. Производительность такой машины составляет 25 000 драже в час. Обзор различных приемов дражирования: сухое, водное и дражирование в котле, центрирование таблеток в матрицах. З. Сыркин

17024. Спрессованные таблетки: внутренний поток грануляции во время сжатия. Рафф, Арамбуло, Перкинс, Дирдорфф (Compressed tablets: internal flow of granulation during compression. Raff Allan M., Arambulo Angel S., Perkins Alfred J., Deardorff Dwight L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 5, 290—296 (англ.)

Таблетки подвергались сжатию в однотаблеточном штамповальном прессе при различной степени их измельчения. Предварительная оценка совокупных определений давления, сжатия и твердости таблеток указывает на возможное наличие корреляции между давлением, весом и твердостью. Л. Михельсон

17025. Усовершенствование в испытании таблеток на размол. О'Брайен, Пачента, Дюшер (A suggested modification to improve the official disintegration test for tablets. O'Brien J. L., Pacenti D., Duescher H. O.), Drug Standards, 1955, **23**, № 4, 126—131 (англ.)

В качестве усовершенствования при фармакопей-

ном испытании таблеток на размол предложено применение прозрачных, полированных плексигласовых дисков, равномерно и мягко вращающихся, не требующих неподвижных осевых дисков и демферов. Благодаря полной прозрачности дисков можно наблюдать весь процесс размола. Тонкий материал быстро проходит через сито, оставляя крупные частицы; мягкий остаток быстро проталкивается диском через сито, твердые частицы постепенно размягчаются. Указанная картина размола позволяет точнее определять конечную точку размола таблеток по официальной прописи.

Ю. Вендельштейн

17026. **Изготовление пилюль капельным методом.** Санделл (Pill making by the drop method. Sandell Erik), Pharmac. J., 1955, 175, № 4785, 55, 54 (англ.)

Для изготовления пилюль капельным способом автором (Farm. Rev., 1950, 49, 41) был предложен аппарат, в котором скорость вытекания регулируется сифонным устройством, образование капель происходит с плоской поверхности, а формирование капли расплавленного гидрированного растительного масла с растворенным в нем, напр. витамином A или D, происходит на воздухе, после чего каплю отверждают в 65%-ном спирте; аппарат производит 25 000 пилюль в 1 час весом 70 *мг* каждая. Опыт показал невозможность увеличения веса пилюль при увеличении поверхности, с которой образуется капля. В настоящей работе автор предлагает более простой аппарат, состоящий из склянки Мариотта, из которой скорость тока расплавленной массы определяется разностью уровней нижнего конца трубки, подводящий в склянку воздух (или другой газ в случае окисляемости расплавленной массы, напр. CO_2), и конца выпускающей трубки. Жидкая масса стекает из склянки в обычную обогреваемую воронку, конец которой опущен в отверждающую жидкость, в которой происходит образование и отверждение капли в пилюлю. Аппарат дает возможность получать пилюли различного веса изменением диаметра выпускной трубки капельной воронки и уд. веса приемной жидкости: при небольшой разнице уд. веса массы и жидкости капля опускается медленно, причем получают пилюлю большого веса и сфероидальной формы, при увеличивающейся разнице уд. веса массы и жидкости уменьшается вес пилюли, которая принимает эллипсоидальную форму. С помощью описанного аппарата возможно изготовление пилюль из суспензии в расплавленном масле, напр., суспензии салицилата Bi, причем в качестве отверждающей жидкости применялся водн. глицерин; осаждение суспензии в склянке предупреждают тщательным размешиванием. Предварительные опыты показали возможность получения пилюль из эмульсий. При увеличении числа выпускных отверстий аппарат дает производительность, не уступающую таковой современных машин для изготовления таблеток.

Ю. Вендельштейн

17027. **Метод оценки скользящих веществ, применяемых при таблетировании.** Пател, Гат (A method for the evaluation of tablet lubricants. Patel Babubhai Chaturbhai, Guth Earl P.), Drug standards, 1955, 23, № 2, 37—42 (англ.)

Метод состоит в определении с помощью спец. механизма силы (в вес. ед.), необходимой для извлечения таблетки из гнезда таблеточной машины (приведены описание и рисунок прибора). Из значений этой силы вычислена относительная эффективность стеарата Mg (1%), талька (1%) и жидкого петролатума (1%) для гранул с антисептиком Сайлера (**I**), сульфаниламидом (**II**), $NaHCO_3$ (**III**), аскорбиновой к-той (**IV**) фенацетином (**V**), антацидом (**VI**), сахарином (**VII**) и лактатом Ca (**VIII**). Наиболее эффективным оказался стеарат Mg, наименее—тальк (лишь для **I** тальк дал наилучший результат). Для ф-л с **III**, **IV**, **VI** и **VIII** тальк непригоден (возможно из-за недостаточности его кол-ва), жидкий петролатум непригоден для таблеток с **IV**. В опытах вес и толщина таблеток сохранялись постоянными. Выяснено (на примере с таблетками **I**), что гранулы, содержащие летучее масло, должны подвергаться прессованию немедленно после введения скользящего в-ва. Замечено, что величина силы прессования имеет прямое влияние на величину силы, требуемой для извлечения таблетки.

И. Горбовицкий

17028. **Предварительное сообщение об изучаемых методах контроля фармацевтических препаратов с желудочным покрытием.** Кало, Давидова, Марианн-Марелли, Маротта (Contribution préliminaire à l'étude des méthodes de contrôle, des enrobages entériques des préparations pharmaceutiques. Calo A., Davidova A., Mariani Marelli O., Marotta U.), Pharmac. weekbl., 1955, 90, № 4, 112—115 (франц.)

Опыты производились с таблетками *n*-аминосалицилата натрия с крахмалом и тальком в лаковой оболочке, состоящей из камеди, растворенной в спирте-эфире, в состав которой входило также 5% касторового масла для придания лаку пластичности. В состав вышеописанных таблеток входило еще рентгеноконтрастное в-во, основная азотнокислая соль висмута вместе с крахмалом, гуммиарабиком, тальком и таким же лаком, как описано выше. При оценке пользовались способом Декекера (Dequeker C. r. du premier Symposium International sur le contrôle des Spécialités Pharmaceutiques, Bruxelles, 1952, 12, 275). Оказалось, что после желудочной мацерации через 4 часа освобождается максим. кол-во лекарственного препарата в 10%; после следующих 4 час. минимум 80% медикамента переходит в раствор.

Л. Михельсон

17029. **Несовместимость (лекарственных ингредиентов) и ее устранение в современной рецептуре. Сообщение 2. Применение солей алкалоидов.** Зос, Пём-Каргер, Шмидт (Inkompatibilitäten und ihre Vermeidung in der Rezeptur. 2. Mitteilung: Die Verarbeitung von Alkaloidsalzen. Soos E., Pöhm-Karger F., Schmidt A.), Scientia pharmac., 1954, 22, № 3, 201—206 (нем.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 48478

О. Магидсон

17030. **Применение некоторых имитационных душистых веществ для маскировки неприятного запаха лекарственных препаратов. Часть V. Хлоргидрат ауреомицина.** Мак-Лафлин, Беккер (The use of some imitation flavors for masking distasteful drugs. V. Aureomycin hydrochloride. McLaughlin Betty Lankford, Becker Charles H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 2, 114—117 (англ.)

Некоторые концентраты, приготовленные в лаборатории, при сопоставлении с оффицальными сиропами Фармакопеи США хорошо маскируют вкус ауреомицина. Из испытанных сиропов наилучшим оказался какао-сироп. Часть IV, см. РЖХим, 1956, 59489.

В. Уфимцев

17031. **Приготовление некоторых стероидов в микрокристаллической форме методом быстрого замораживания и сублимации.** Лембергер, Хигути, Басс, Свинтоский, Вурстер (Preparation of some steroids in microcrystalline form by rapid freeze-sublimation technique. Lemberger A. P., Higuchi T., Busse L. W., Swintosky J. V., Wurster D. E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 6, Part I, 338—341 (англ.)

В целях получения пригодных для парентерального введения тонких суспензий разработан способ приготовления холестерина, прегненолона и Δ^4-андростен-3,17-диона в микрокристаллич. форме. Р-р

названных стероидов в $CHCl_3$ или CCl_4 замораживают при т-ре жидкого воздуха или азота и р-ритель сублимируют в вакууме. Показано, что при оптимальных условиях опыта возможно получение частиц размером 2500 А. Найдено, что на величину частиц оказывают влияние: природа стероида и р-рителя, конц-ия р-ра, т-ра опыта и наличие примесей. Приведено описание прибора для замораживания и сублимации. А. Травин

17032. Применение аллантоина в фармацевтических и косметических препаратах. Ван-Абби (Application of allantoin in pharmaceuticals and cosmetics. Van Abbe N. J.), Chem. Prod., 1956, **19**, № 1, 3—5 (англ.)

Аллантоин способствует образованию здоровых грануляций ран и устранению некротич. тканей. Поэтому он находит применение при лечении ран, заболеваний кожи, язве желудка. Предлагается ряд фармацевтич. композиций (лосьонов, мазей), содержащих аллантоин. О. Магидсон

17033. Контроль прочности гранулированных порошков. Рзиеб, Майор, Гоускова (Kontrola pevnosti zrněných prášků. Rzieb Vladimir, Major Karel, Housková Eva), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 10, 514—516 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

На основании определения однородности гранулированных порошков был приспособлен метод Минцеля и Акая к установлению прочности гранулята. Описывается методика и дан пример подбора качества и кол-ва наполнителя для приготовления гранулята. О. Магидсон

17034. Четвертичные аммониевые соединения как дезинфицирующие средства. Льюис (Disinfectants quaternary ammonium compounds. Lewis W. F.), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1955, **16**, № 181, 31—33, 48 (англ.)

Заметка о применении солей четвертичных аммониевых оснований (I) в качестве дезинфицирующих средств. Типичными примерами I являются цетримид (цеталон), состоящий главным образом из гексадецилтриметиламмонийбромида, и бензалконийхлорид (додецилдиметилбензиламмонийхлорид). I применяются в р-рах, в конц-иях 1:1000 и ниже, для дезинфекции ран и нарывов на коже, предоперационной стерилизации инструментов, рук у хирургов, для дезинфекции оборудования в молочной и пивоваренной пром-сти, в мазях и кремах для медицинских и ветеринарных целей и др. I обладают раздражающими свойствами, которые проявляются уже в разведении 1:200, поэтому применение конц. р-ров I или порошков и паст с большим их содержанием требуют осторожности (особенно в отношении роговицы глаз). Приведен список I, выпускаемых английской промышленностью. И. Горбовицкий

17035. Дезинфицирующие вещества и дезинфекция. Уолтерс (Disinfectants and disinfection. Walters A. H.), Manufact. Chemist, 1954, **25**, № 12, 548—550 (англ.)

Обзор содержит описание антимикробных свойств фуразолидона, фураспора (5-нитро-фурфурилметиловый эфир), обладающего мощным противогрибковым действием; фурацина, йодных бактерицидных средств в молочном деле, и применения фенола в р-рах для инъекций. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 56616. О. Магидсон

17036. Новое, содержащее йод, дезинфицирующее средство. Богаш (A new iodophor disinfectant. Bogash Robert C.), Bull. Amer. Soc. Hospital Pharmacists, 1955, **12**, № 2, 135—136 (англ.)

Изучались свойства нового дезинфицирующего средства вескодина (йодофора) (I). Последний состоит из стабилизированного р-ра полиэтоксиполипропоксиэтанолйодного комплекса (7,75%) и нонилфенилового эфира пропиленгликолйодного комплекса (3,75%) в р-рах поверхностноактивных в-в (88,5%). Миним. содержание активного J_2 в I 1,6%. Для испытаний I разбавляли водой до содержания в р-рах 25—75% J_2 (30—90 *мл* I + ∼20 *л* H_2O). I не имеет избирательного действия, подобно J_2. Он оказался пригодным для дезинфекции во всех случаях: он убивает вирусы полимиэлита, инфлуэнцы и болезни Нью-Касл и эффективен против бактерий и грибков (и их спор) и дрожжей. Признаком действия I на микробов является постепенное исчезновение ярко-янтарной окраски его р-ров, что может служить визуальным индикатором вирусо- и бактерицидной активности р-ров I. Р-ры I не раздражают кожу и в рекомендованных выше разведениях не обладают корродирующим действием. И. Горбовицкий

17037. Применение количественного осциллографического анализа в фармации. Кальвода (Použití kvantitativní oscilopracické analysy ve farmacii. Kalvoda Robert), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 10, 501—504 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Описано применение осциллографич. полярографии для быстрого колич. определения деполяризаторов. На экране осциллографа образуются две кривые функции $dv/dt = f(v)$, из которых одна принадлежит исследуемому в-ву, другая служит для сравнения. Последнюю титруют р-ром определяемого деполяризатора до совпадения двух кривых. Приведено определение этим методом элементарной серы. А. Травин

17038. Заметка об определении содержания влаги в фармацевтической глазури. Дейвид (A note on the determination of moist ure content in pharmaceutical confectioner's glaze. David Nasim Andrew), Drug. standards, 1955, **23**, № 2, 52—53 (англ.)

Для определения влаги в фармацевтич. глазури (I), представляющей собой р-р 1,5—2 *кг* тщательно очищ. отбеленного и свободного от As и смолы шеллака в 3,8 *л* 95%-ного спирта, в замеренном и взвешенном образце I (25 *мл*) определяют содержание безводн. спирта по объему (Американская фармакопея), затем по весу — умножением найденного объема на 0,79 (уд. вес). В другом образце I (25 *мл*) определяют кол-во твердого в-ва упариванием на водяной бане и сушкой через ночь при т-ре выше 100°. Вычитанием суммы весов безводн. спирта и твердого в-ва из общего веса образца узнают содержание в I влаги, которой должно быть 4,965% или 5,113%. (две прописи). И. Горбовицкий

17039. Влияние различных факторов на результаты анализов лекарственных материалов, содержащих эфирные масла. Бауэрмейстер, Хагенстрём (Der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Wertbestimmung von Drogen mit ätherischem Oel. Bauermeister I., Hagenström U.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1955, **95**, № 40, 960—961 (нем.)

На примере *Herba Thymi* и *Herba Absinthii* исследовано влияние различных факторов (высоты столба масла в улавливающей трубке, величины навески лекарственного в-ва и кол-ва перегнанной жидкости) на определение выходов эфирных масел. Оказалось, что с увеличением навески, кол-ва перегнанной жидкости и высоты столба масла в улавливающей трубке (при уменьшении ее диаметра) выходы эфирного масла падают. Применение глицерина или кариона (сорбита), в качестве добавки к перегоняемой жидкости, не дает заметных преимуществ. Осторожное удаление эфирного масла из холодильника аппарата удается выполнить без потерь. Размачивание лекарственного сырья в перегоняемом р-ре не сказывается на результатах. Следовательно, для анализов лекарственного сырья на содержание эфирных масел следует применять общепринятый, детально проработанный метод. В. Уфимцев

17040. Применение хроматографии на бумаге для определения аминокислот в медикаментах. Витт, Гишар (Interêt de la chromatographie de partage sur papier dans la recherche des acides amines dans les médicaments. Vitte G., Guichard C.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, 93, № 1, 31—34 (франц.)

Для определения гликоколя, триптофана, глутаминовой к-ты и других в медикаментах методом хроматографии на бумаге, р-р для хроматографирования приготавливают при перемешиваниии образца медикамента в течение 20 мин. с 20 *мл* воды, после чего добавляют HCl до кислой р-ции (до pH 1); р-р концентрируют до 2 *мл* и помещают его на полосу фильтровальной бумаги (15×10 *см*). Бумагу высушивают, разрезают на маленькие кусочки и обрабатывают 50 *мл* ацетона, содержащего 1% HCl. Ацетоновый р-р отфильтровывают. Ацетон удаляют, остаток разбавляют 10 *мл* дистилл. воды, центрифугируют и полученный р-р (1—5 *мл*) применяют для хроматографирования. Для смеси глутаминовой к-ты с гликолем и триптофаном наилучшим р-рителем оказался фенол с 0,1% NH_3. Для проявления применяют 0,2% нингидрина в бутаноле при нагревании в течение 5 мин. при 80—90°. Получены хорошие результаты при индентификации 10γ глутаминовой к-ты и 5γ гликоколя. Метод позволяет производить не только качеств., но и колич. определение аминокислот. Т. Рудольфи

17041. Определение плотности твердых тел фекруметром Круцша. Креч, Лехнер (Über die Dichtebestimmung fester Körper mittels des Fekrumeters nach Krutzsch. Krötsch R., Lechner A.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, 96, № 4, 59 (нем.)

Показано, что при помощи фекруметра Круцша можно быстро и с достаточной для практич. целей степенью точности (1—1,5%) определять плотность твердых тел (NaCl, борная к-та, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, глюкоза, квасцы, салициловая к-та, салол). А. Травин

17042. Цветная реакция 8-азагуанина. Гото (8-Azaguanine の呈色反應. 後藤俊夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 2, 132—134 (япон.; рез. англ.)

Раствор NaBrO окрашивает щел. р-р 8-азагуанина в ярко-желтый цвет, причем окрашивание не исчезает при добавлении Na_2SO_3. Это свойство отличает 8-азагуанин от других 8-азапуринов, пуринов и пиримидинов. М. Колосова

17043. Определение меконовой кислоты в опиуме. Биффоли (Determinazione dell'acido meconico nell'oppio. Biffoli Roberto), Boll. lab. chim. provinc., 1955, 6, № 3, 78—80 (итал.)

Описан спектрофотометрич. способ определения меконовой к-ты (I) в опиуме (II) путем получения красного комплексного соединения с хлорным железом и указан метод установления соотношения железо:I в комплексе. 0,50 *г* порошка II заливают точно 50 *мл* воды и оставляют, встряхивая время от времени, на 24 часа; фильтруют, 25 *мл* фильтрата обрабатывают 4,5 *мл* 5%-ного р-ра ацетата Pb. Получают желатинообразный осадок; встряхивают несколько минут, держа колбу на водяной бане, дают постоять 1 час, фильтруют, промывают водой. Растворяют осадок в 50 *мл* 0,1 н. HCl-к-ты. Получают желтоватый р-р, несколькими *мл* которого наполняют стаканчик спектрофотометра (холостой опыт). К остальному прибавляют 2 капли 2 *М* р-ра хлорного железа. Немедленно появляется красное окрашивание. Работая с длиной волны в 500 *мμ* определяют оптич. плотность, отрегулировав спектрофотометр на 100% в холостом опыте. Содержание I определяют по кривой, построенной на основании наблюдений р-ров, содержащих известные возрастающие кол-ва чистой I в 0,1 н. HCl-к-те. Комплексный ион содержит Fe и I в отношении 1:1. Выведена ф-ла, на основании которой строится вторая кривая для определения отношения Fe:I. Л. Михельсон

17044. Метод количественного определения цитраля. Троицкая Н. А., Аптеч. дело, 1956, № 1, 16—19

Предложен новый метод колич. определения цитраля в р-рах, основанный на способности цитраля давать с бензидином желтое окрашивание, которое при помощи фотоколориметра сравнивается с калибровочной кривой стандартного р-ра. Метод позволяет определить 2,5 γ. Точность определения ±5%. О. Магидсон

17045. Колориметрическое определение α-эстрадиола в смесях эстрогенов с применением хроматографического разделения. Хенни, Карол, Бейнс (Colorimetric determination of alpha-estradiol in estrogenic mixtures using partition chromatography. Haenni Edward, Carol Jonas, Banes Daniel), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1953, 42, № 3, 162—167 (англ.)

Разработан способ хроматографич. разделения α- и β-эстрадиолов и α-дигидроэквилина (I) от дигидроэквиленинов с последующим колориметрич. определением I в присутствии α- и β-эстрадиолов. Этот способ, в комбинации с ранее разработанными методами (Haenni E. O., J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1950, 39, 544), дает удовлетворительные результаты при определении α- и β-эстрадиолов в сложной смеси, содержащей кетостероиды и другие диолы эстрогенного ряда. Намечен способ определения и удаления из указанных смесей неустойчивого к к-там β-дигидроэквилина. Ю. Вендельштейн

17046 П. Способ получения новых производных пропанола, содержащих ртуть. Уэрнер, Шолц (Procédé de préparation de nouveaux dérivés du propanol contenant du mercure. Werner Lincoln H., Scholz Caesar R.) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1073946, 30.09.54 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 2, 109 (франц.)]

Обрабатывают соединения общей ф-лы: $CH{=}CH \cdot CH_2OR$, где OR— остаток соединения ф-лы: $OHCH_2 \cdot (CHOH)_n \cdot CH_2OH$, или $OHCH_2 \cdot (CHOH)_n \cdot CHO$, меркурирующими средствами, присоединяющимися по двойной связи так, что с одной стороны образуется OR′, а с другой—HgX (*n*—целое число от 1 до 4, R′—низший алкил или оксиалкил, или низший алифатич. ацил, X—гидроксил, этерифицированный органич. или неорганич. к-той.) О. Магидсон

17047 П. Способ получения производных сульфамидов, замещенных в сульфамидной группе. Фокс, Дорн, Дидрих (Verfahren zur Herstellung von in der Sulfonamidgruppe substituierten Abkömmlingen on Sulfonamiden. Fox Hermann, Dohrn Max, Diedrich Paul) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8104, 22.11.54

Обладающие сильным антибактериальным действием производные сульфамидов, замещенные в сульфамидной группе, общей ф-лы $R-SO_2N(R')R''$ (I) (R — арил, гетероциклич. или арилгетероциклич. остаток, содержащий в положении ядра, отделенном от сульфамидной группы 2 атомами, аминогруппу или группу, превращающуюся в аминогруппу; R′— H, ацил, углеводородный или гетероциклич. остаток, в особенности, пиридил, тиазолил, тиодиазолил или остатки — $R-SO_2N(R')R''$ или — SO_2R; R″ — H, углеводородный остаток, или в особенности, ацил) получают взаимодействием: а) соединения, содержащего остаток общей ф-лы $R{-}S{-}NR''{-}$ или $R-SO-NR''-$ с соединением, пригодным для введения остатка R′; б) соединения, содержащего остаток общей ф-лы RS — или RSO — , с соединением, пригодным для введения остатка общей ф-лы — NR′R″,

после чего полученный сульфенамид или сульфинамид общих ф-л — R — S — N(R') R" или R — SO — N (R') (R") соответственно, окисляют (преимущественно $KMnO_4$, или H_2O_2) до соответствующего сульфамида, и заместитель, способный к превращению в аминогруппу, содержащийся в ядре остатка R, подвергают этому превращению. В частности, соединения общих ф-л RSX или RSOX (X— галоид) конденсируют с аминами общей ф-лы HNR'R" и полученные сульфенамиды или сульфинамиды окисляют, как указано выше. 3,78 *г* *n*-нитробензолтиохлорида (II), т. пл. 52° (получен хлорированием Cl_2 *n*-нитротиофенола в CCl_4) смешивают с 1,18 *г* ацетамида и нагревают при 100° в 20 *мл* пиридина, выливают на охлажд. до 0° 2 н. HCl и получают *n*-нитробензолсульфенацетиламид, т. пл. 159—160° (из бзл.); окислением 1 *г* последнего в ~50%-ной CH_3COOH 3%-ным $KMnO_4$ при 100° получают ацетиламид *n*-нитробензолсульфокислоты, т. пл. 193°. Восстановлением 10 *г* ацетиламида *n*-нитробензолсульфокислоты в 50 *мл* CH_3OH обработкой H_2 в присутствии скелетного Ni получают ацетиламид *n*-аминобензолсульфокислоты (III), т. пл. 181°. III может быть получен также обработкой II NH_3 с образованием *n*-нитробензолсульфенамида (IV), т. пл. 103° (из бзл.-бзн.); окислением IV во влажном эфире 5%-ным $KMnO_4$ при встряхивании в течение 2 час. получают *n*-нитробензолсульфамид, т. пл. 177° (из сп.), после чего последний ацетилируют и восстанавливают H_2 в присутствии скелетного Ni. Возможно также провести восстановление IV в спирте 15%-ным р-ром $TiCl_3$ и ацетилировать полученное аминосоединение $(CH_3CO)_2O$ с образованием *n*-ацетиламинобензолсульфенацетиламида, т. пл. 215°. Конденсацией 28 *г* II с 30 *г* *α*-аминопиридина в эфире получают 2-(*n*-нитробензолсульфенамидо)-пиридин (V), т. пл. 175° (из бзл.); окислением V в лед. CH_3COOH при 100° 30%-ной H_2O_2 или 30%-ным $KMnO_4$ в 50%-ной CH_3COOH получают 2-(*n*-нитробензолсульфамидо)-пиридин, т. пл. 172°. Восстановлением V в спирте H_2 в присутствии скелетного Ni и ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ получают 2-(*n*-ацетиламинобензолсульфенамидо)-пиридин, т. пл. 216° (из сп.). Аналогично получены: 2-(*n*-нитробензолсульфенамидо)-тиазол, т. пл. 165° (из бзл.); 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-тиазол, т. пл. 196—197° (из сп.); 2-(*n*-нитробензолсульфенамидо)-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 155—158° (из бзл.); 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 220—221° (из сп.); 2-(*n*-нитробензолсульфенамидо)-5-метил-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 169—170° (из сп.); 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-5-метил-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 202° (из сп.); 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-5-этил-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 184°; 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-5-метил-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 234°; 2-(*n*-ацетиламинобензолсульфамидо)-5-этил-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 180°; *n*-нитробензолсульфен-(*n'*-ацетиламинобензолсульфон)-имид, т. пл. 217° (из CH_3COOH); *бис*-(*n*-аминобензолсульфон)-имид, т. пл. 137°; *n*-аминобензолсульфон-(*n*-диметиламинобензолсульфон)-имид, т. пл. 194°; 5-нитро-2-меркаптопиридин, т. пл. 176° (из бзл. + сп., 10:1); 5-нитропиридин-2-сульфенхлорид, т. пл. 116—118°; 5-аминопиридин-2-сульфамид, т. пл. 185°; 2-(*n*-нитробензолсульфенамидо)-5-этил-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 141°; 2-(*n*-нитробензолсульфамидо)-5-этил-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 205°; 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-5-этил-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 184—185°; 2-(*n*-нитробензолсульфенамидо)-пиримидин, т. пл. 189—190°; 2-(*n*-нитробензолсульфамидо)-пиримидин, т. пл. 255°; 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-пиримидин, т. пл. 248°. В. Уфимцев

17048 П. Заменитель (3-оксо-4-метилциклогексил)-метана. Абе и др. (Substitute for (3-oxo-4-methylcyclohexyl) methane. A b e V a s u o, et. al.) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 5017, 2.10.53 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 10, 6996 (англ.)]

К 2 *г* метил-2-(3-оксо-4-метил-4-формилциклогексил)-пропионата, растворенного в 15 *мл* спирта, прибавляют по 5 *мл* конц. HCl и воды, смесь кипятят 2,5 часа, полученный продукт сушат в вакууме, остаток экстрагируют эф., промывают р-ром $NaHCO_3$ и после отгонки р-рителя получают 1,25 *г* метил-2-(3-оксо-4-метилциклогексил)-пропионата (I), т. кип. 150°/20 *мм*; семикарбазон I, т. пл. 168°. Из промывных вод от $NaHCO_3$ подкислением HCl и экстрагированием эф. получают 0,3 *г* свободной к-ты I; семикарбазон, т. пл. 179° (разл.). Ю. Вендельштейн

17049 П. Производное *n*-аминосалициловой кислоты и его получение. Симор, Овертон (Derivative of para-aminosalicylic acid and its production. S e y m o u r D. E., O v e r t o n K. H.) [Herts Pharmaceuticals, Ltd]. Англ. пат. 714170, 25.08.54

Патентуемую 4-(2'-окси-4'-аминобензамид)-салициловую к-ту получают конденсацией 4-нитро-2-ацилоксибензойной к-ты или ее галоидангидрида с *n*-аминосалициловой к-той, деацилированием продукта конденсации и последующим восстановлением, предпочтительно каталитич. гидрированием. Эфир 4-аминосалициловой к-ты обрабатывают 2-ацетокси-4-нитробензоилхлоридом, образующуюся 4-(2'-ацетокси-4'-нитробензамид)-салициловую к-ту подвергают гидролизу спиртовым р-ром KOH и гидрируют полученную 4-(2'-окси-4'-нитробензамид)-салициловую к-ту в водн. р-ре $NaHCO_3$ в присутствии Pt-катализатора. Ю. Вендельштейн

17050 П. Способ получения производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот. Реппе, Шлихтинг, Вестфаль (Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Barbitursäure bzw. Thiobarbitursäure. R e p p e W a l t e r, S c h i l i c h t i n g O t t o, W e s t p h a l F r a n z) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 925168, 14.03.55

Способы получения в-в общей ф-лы NY—CO—CXZ—CO—NH—CR (I) (R = O или S, X = H, алкил или алкенил; Y = H или алкил и Z-замещенный циклооктил или циклооктенил). По первому способу I (Z = H) конденсируют с реакционноспособными производными циклооктана в присутствии щел. средств. Второй путь синтеза состоит в конденсации C-циклооктил- или C-циклооктенилмалоновой к-ты, ее C-алкильных и C-алкенильных производных, а также эфиров и нитрилов с мочевиной, тиомочевиной, дициандиамидом, гуанидином или их N-моноалкилзамещенными I применяют в качестве успокаивающих и снотворных средств, а в комбинации с другими препаратами как обезболивающие. 126 вес. ч. циклооктанона, 21 в.ч. ацеталида и 126 вес.ч. циануксусного эфира в 300 вес.ч. лед. CH_3COOH нагревают 4 часа с отгонкой водн. CH_3COOH; выход циклооктен-1-илциануксусного эфира 142 вес. ч., т. кип. 125—130°/0,7 *мм*. 442 вес. ч. последнего, 46 вес. ч. Na и 260 вес. ч. C_2H_5Br в 630 вес. ч. спирта нагревают до нейтр. р-ции и получают 5-этил-5-(циклооктен-1-ил)-циануксусный эфир, т. кип. 112—115°/0,4 *мм*. Смесь 350 вес. ч. этого эфира, 168 вес. ч. мочевины, 64,5 вес. ч. Na в 1100 вес. ч. спирта кипятят 8 час. и разб. HCl осаждают 4-имино-5-этил-5-(цикло-октен-1'-ил)-барбитуровую к-ту, т. пл. 254—256° (разл.), которую далее гидролизуют 25%-ной HCl до 5-этил-5-(циклооктен-1'-ил)-барбитуровой к-ты, т. пл. 198° (из разб.сп.). Аналогично с эквивалентным кол-вом бутил хлорида получают 5-*н*-бутил-5-(циклооктен-1'-ил)-барбитуровую к-ту, т. пл. 159—160°, а также 5-*н*-пропил-5-(циклооктен-1-ил)-циануксусный эфир, т. кип. 130—133°/0,4 *мм* → 5-*н*-пропил-5-(циклооктен-1'-ил)-барбитуровую к-ту, т. пл. 163—164°. Из 239 вес. ч. метилмалонового эфира, 32 вес. ч. Na и 260 вес. ч. 1-бромциклооктена-1 в 400 вес. ч. спирта синтезируют метил-(циклооктен-1-ил)-малоновый эфир, т. кип. 135—137°/

/0,6 *мм*, 480 вес. ч. которого при 10 час. кипячении с 157 вес. ч. дициандиамида, 78 вес. ч. Na в 740 вес. ч. CH_3OH дают 1-циан-2-имино-5-метил-5-(циклооктен-2′-ил)-барбитуровую к-ту, т. пл. 240—242° (из разб. сп.). Гидролиз этой к-ты 20%-ной H_2SO_4 приводит к 5-метил-5-(циклооктен-2′-ил-)-барбитуровой к-те, т. пл. 261—262° (из разб. сп.). 2-иминокислоту (310 вес. ч.) в 3500 вес. ч. 1 н. NaOH обработкой 284 вес. ч. $(CH_3)_2SO_4$ переводят в 1-циан-2-имино-3,5-диметил-5-(циклооктен-2′-ил)-барбитуровую к-ту, т. пл. 158° (из разб. сп.), которую далее гидролизуют до 3,5-диметил-5-(циклооктен-2′-ил-)-барбитуровой к-ты, т. пл. 164—165° (из абс. сп.—петр. эф.). Из 139 вес. ч. этилмалонового эфира, 200 вес. ч. 1,2-дибромциклооктана, 34 вес. ч. Na в 435 вес. ч. спирта после 12 час. кипячения получают этил-(циклооктен-2′-ил)-малоновый эфир, т. кип. 119—123°/0,4 *мм*, который при взаимодействии с тиомочевиной (соответственно 42 и 15 вес. ч.) в присутствии C_2H_5ONa превращается в 5-этил-5-(циклооктен-2′-ил)-тиобарбитуровую к-ту, т. пл. 190—191° (из разб. сп.), а при р-ции с мочевиной—в 5-этил-5 циклооктен-2′-ил)-барбитуровую к-ту, т. пл. 198—199°. Из 156 вес. ч. этилбарбитуровой к-ты и 189 вес. ч. α-бромциклооктена в 500 вес. ч. 2 н. KOH получают 5-(циклооктен-2′-ил)-5-этилбарбитуровую к-ту, т. пл. 198—199°. М. Колосова

17051 П. Способ получения ароматических N-ацилированных оксиаминосоединений (Process for preparing aromatic N-acylated hydroxyamino compounds) [Lepetit, Soc. Per. Azioni]. Англ. пат. 718580, 17.11.54

Патентуются соединения общей ф-лы $R^1R^2R^3C_6H_2$ — — CHOH — CH (NHAc) R^4 (I), где Ac низший алифатич. ацил (содержащий в алкильном остатке до 8 атомов C), замещ. галоидом или незамещ., или бензоил; R^1 и R^2 — H, галоид, алкил или алкоксигруппы, содержащие до 8 атомов C, причем R и R^2 могут быть одинаковыми или разными; R^3 — H или нитрогруппа; R^4 — карбоксил, карбалкоксил или оксиметил. Указанные соединения получаются взаимодействием при 70—120° неацилированных в-в ф-лы I [напр., (—)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиол, эфиры фенилсерина, рацемич. *трео*-фенилсерин и этиловый эфир рацемич. *трео*-фенилсерина] с ациламидом ф-лы Ac — NH_2, с тем же значением Ac, что в ф-ле I (напр., с дихлорацетамидом) до прекращения выделения NH_3 и последующим выделением продукта р-ции. Р-цию проводят сплавлением исходных в-в без р-рителя или нагреванием их в среде безводн. органич. р-рителя, напр., алифатич. спирта, содержащего 2—4 атома C — абс. сп. или безводн. бутанола. Продукт выделяют из реакционной смеси экстрагированием органич. р-рителем, несмешивающимся с водой или фракционированной кристаллизацией из соотв. р-рителя. В примерах описано получение рацемич. и (—)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-1,3-пропандиола, этилового эфира рацемич. *трео*-N-дихлорацетилфенилсерина, рацемич. *эритро*-1-*n*-метоксифенил-2-пропионамино-1,3-пропандиола. рацемич. *трео*-1-фенил-2-бензамид-1,3-пропандиола и рацемич. *трео*-N-ацетилфенилсерина. Ю. Вендельштейн

17052 П. Бисчетвертичные соли (Bis-quaternary salts) [May and Baker Ltd]. Австрал. пат. 162318, 21.04.55

Четвертичные аммониевые соли, содержащие катион общей ф-лы $[CH_2CH_2CH_2CH_2N^+(R)]_2(CH_2)_n$ (где R — CH_3 или этил; $n = 5$ или 6), получают р-цией соединения типа X — $(CH_2)_n$ — X с соединением A, причем, если X — пирролидиновая группа, то A — реакционный этиловый или метиловый эфир, или если X — кислотный остаток реакционного эфира, A — N-метил- или N-этилпирролидин. В. Уфимцев

17053 П. Способ получения 3, 3, 5, 5-тетрайодфталеина. Краусс, Шрейбер (Verfahren zur Herstellung von Tetrajodphenol—phthalein. Krauss Wilhelm, Schreiber Herbert). Пат. ГДР 9450, 28.03.55

3, 3, 5, 5-тетрайодфталеин (I) получают, действуя J_2 на щел. р-р соли фенолфталеина с щел. металлом. 15,9 *г* фенолфталеина суспендируют в 100 *мл* CH_3OH и смешивают с р-ром $NaOCH_3$, приготовленным из 6,9 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH. К темно-красному р-ру прибавляют р-р 52 *г* J_2 в 400 *мл* CH_3OH, смесь кипятят 2,5 часа с обратным холодильником до появления темно-синей окраски. CH_3OH отгоняют, остаток растворяют в воде, в случае надобности добавляя несколько капель конц. NaOH. Р-р обрабатывают небольшим кол-вом угля, отфильтровывают и фильтрат подкисляют (по конго) HCl. При этом I выпадает в виде белых хлопьев. Продукт отсасывают, промывают водой до отрицательной пробы на галоид и сушат при 100°. Выход I 37 *г* (90% теор.). I применяют в качестве контрастирующего в-ва при рентгенографии желчного пузыря. В. Красева

17054 П. Способ получения моноэфиров 5,8-диокси-2-метил-4′,5′, 6, 7-фуранхромона. Фурно (Verfahren zur Herstellung von Monoäthern des 5,8-Dioxy-2-methyl-4′,5′, 6, 7-furanochromons. Fourneau Jean Pierre) [Jean Maurice René Alfred Delourne-Houde]. Пат. ФРГ 924693, 7.03.55

Применяемый в качестве спазмолитич. и расширяющего коронарные сосуды средства при грудной жабе, астме, и спазмах мочевых путей диметиловый эфир 5,8-диокси-2-метил-4′,5′,6,7-фуранхромона (келлин) очень трудно переносится больными при инъекциях его препаратов (в пропиленгликоле и т. п.). Патентуются растворимые в воде моноэфиры 5,8-диокси-2-метил-4′, 5′,6,7-фуранхромона—хинола, получаемого деметилированием диметилового эфира и называемого в последующем келлинхинолом (I),—получаемые р-цией обмена последнего с галоидпроизводными низшего *трет*-алкиламина, в приведенном случае с гидрогалоидпроизводным, в инертной атмосфере, и превращением полученного основного моноэфира в водорастворимые соли или соединение четвертичного аммония. Получаемые моноэфиры, обладая всеми фармакологич. свойствами келлина, значительно легче переносятся при инъекциях вследствие лучшей растворимости и меньшей токсичности. В колбе, снабженной воронкой, обратным холодильником и трубкой для пропускания N_2, нагревают смесь 27 *г* I (с т. пл. 280°), 22 *г* безводн. хлоргидрата β-диэтиламиноэтилхлорида и 1000 *мл* безводн. спирта в среде N_2, постепенно прибавляя р-р 5,5 *г* Na в 250 *мл* абс. спирта, кипятят 2,5 часа, прибавляют 9,3 *мл* 6,48 н. спирт. р-ра HCl (II) (кислая р-ция на конго), спирт выпаривают досуха в вакууме, прибавляют 400 *мл* воды, фильтруют и осаждают основание избытком р-ра соды; осадок отсасывают, промывают водой и сушат в эксикаторе; 25 *г* сырого основания нагревают до кипения с 600 *мл* абс. спирта, постепенно прибавляют 18,6 *мл* II и активированный уголь, кипятят несколько мин., фильтруют, промывают кипящим абс. спиртом и кристаллизуют при охлаждении и размешивании, фильтруют, промывают холодным абс. спиртом и сушат в эксикаторе, получая 24,5 *г* золотисто-желтых кристаллов, т. пл. 240°; из маточника получают еще 1,1 *г*, общий выход составляет 60% теории. Аналогично получены HCl-моно-β-пиперидиноэтиловый эфир-I, т. пл. 243—244°; HCl-моно-β-морфолиноэтиловый эфир-I, т. пл. 251—252° и HCl-моно-β-диметиламиноэтиловый эфир-I, т. пл. 249—250°. Исходный продукт I получают прибавлением при размешивании и охлаждении 50 *г* келлина к смеси 175 *мл* HNO_3, уд. в. 1,4 и 350 *мл* воды, смесь размешивают

25 мин., охлаждая льдом, прибавляют 350 *мл* лед. воды, через 30 мин. отсасывают, промывают лед. водой и сушат в эксикаторе, получая 41 *г* (93% теории) келлинхинона, т. пл. 266°; 40 *г* последнего суспендируют в 200 *мл* 28%-ного р-ра $NaHSO_3$ и 800 *мл* воды, прибавляют 100 *мл* конц. HCl, перемешивают, нагревают 1 час на кипящей бане для удаления SO_2, охлаждают, отсасывают, промывают водой и сушат. Выход 37 *г* (92% теории) I, т. пл. 280°. Ю. Вендельштейн

17055 П. Производные изоникотиновой кислоты (Isonicotine acid derivatives) [F. Hoffmann—La Roche and Co. A.-G.]. Австрал. пат. 163285, 23.06.55

Новые производные изоникотиновой к-ты получают р-цией изоникотинилгидразона с формальдегидом или соединениями, образующими формальдегид. Ю. Вендельштейн

17056 П. Способ получения ацетоксиметилинданилкетона. Краусс, Вундерлих (Verfahren zur Herstellung von Acetoxymethyl-indanylketon. Krauss Wilhelm, Wunderlich Werner). Пат. ГДР 9433, 29.03.55

Инданкарбоновую к-ту р-цией с галогенидами S или P превращают в соответствующий хлорангидрид, который р-цией с диазометаном (I) или в-вами, отщепляющими I, превращают в диазокетон. Последний р-цией с CH_3COOH или со смесью CH_3COOH с CH_3COOK превращают в кетолацетат, который переводят в ацетоксиметилинданил-1-кетон. 120 *г* инданкарбоновой к-ты, полученной карбонизацией производного индена и последующим гидрированием инденкарбоновой к-ты, обрабатывают 230 *мл* $SOCl_2$, после удаления избытка $SOCl_2$ к остатку прибавляют эфирный р-р 2,2 *экв* I или одновременно прибавляют неочищ. хлорангидрид и KOH при т-ре—10° к р-ру 360 *г* нитрозометилмочевины в эфире или метиленхлориде. Через 4—8 час. р-ритель отгоняют и неочищ. диазокетон при 90—95° обрабатывают в течение 0,5—1 часа смесью CH_3COOK с CH_3COOH. Перегонкой выделяют 107 *г* (66% теор.) чистого ацетоксиметилинданил-1-кетона с т. кип. 121—125°/0,18—0,20 *мм*, т. пл. 36—38° и 20 *г* не кристаллизующегося продукта, т. кип. 114—121°/0,16—0,18 *мм*. Продукт показывает большую фармакологич. активность. В. Красева

17057 П. Производство дикетопиперидинов (Manufacture of diketopiperidines) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 715755, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i 613 (англ.)]

Патентуются обладающие парасимпатолитической активностью 2,6-дикетопиперидины, имеющие R и R′ у $C_{(3)}$ атома и R″ у атома N (R-ненасыщ. циклич. радикал, R′-аминоалкильный радикал с трет. аминогруппой, а R″-атом H или алкил, имеющий 1—4 атома C) и их соли (в том числе четвертичные). K—соль 1-циано-2-фенил-I (I-2,2′-диэтиламиноэтилпентанкарбоновая-5-кислота), CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, в присутствии конц. H_2SO_4 дает 3-фенил-3(2′-диэтиламиноэтил)-II (II-2,6-дикетопиперидин), хлоргидрат, т. пл. 168—172°, йодметилат, т. пл. 200—202°. Получены также следующие соединения: метиловый эфир 1-циано-2-фенил-I, т. кип. 152°/0,2 *мм*; нитрил 1-циано-2-фенил-I, т. кип. 164°/0,4 *мм*; метиловый эфир 1-циано-2-фенил-III (III-2(2′-диметиламиноэтил)-пентанкарбоновая-5 кислота), т. кип. 147—148°/0,45 *мм*; 3-фенил-3-(2′-диметиламинопропил)-II, т. пл. 138—140°, хлоргидрат—т. пл. 220—225°; метиловый эфир 1-циано-2-фенил-2 (2′-метил)-III, т. кип. 160—162°/0,3 *мм*; 3-фенил-3(2′-диметиламиноэтил)-II, т. пл. 170—172°, хлоргидрат—т. пл. 245—249°; *м*-метоксифенил-IV (IV-2-диэтиламиноэтилметилцианид), т. кип. 144—152°/0,9 *мм*; метиловый эфир 1-циано-2-(*м*-метоксифенил)-I, т. кип. 168—175°/0,7 *мм*; 3-*м*-метоксифенил-3(2′-диэтиламиноэтил)-II, т. пл. 118—120°, хлоргидрат, т. пл. 188—190°; фенил-2-(N-циклогептил-N-метиламино)-этилметилцианид, т. кип. 147—151° (0,3 *мм*; 1,5-дициано-2-фенил-2(2′ - N-циклогептил-N-метиламино)-этилпентан, т. кип. 187—192°/0,15 *мм*; 3-фенил-3 (2′-N-циклогептил-N-метил)-этил-II, т. пл. 92—95°, хлоргидрат, т. пл. 231—234°; 2′-тиенил-IV, т. кип. 95—106°/0,3 *мм*; нитрил 1-циано-2(2′-тиенил)-2 (2″-диэтиламиноэтилпентанкарбоновой-5-кислоты, т. кип. 160—163°/0,3 *мм*; 3(2′-тиенил-2″-диэтиламиноэтил)-II, т. пл. 116—123°, т. кип. 182—190°/0,1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 149—151°; 3-фенил-1-метил-3 (2′-диэтиламиноэтил)-II, т. кип. 215—220°/0,1 *мм* (хлоргидрат легко растворим); 3-пиридил-2-диметиламиноэтилметилцианид, т. кип. 107—113°/0,3 *мм*; 1,5-дициано-2 (3′-пиридил-2 (2″-диэтиламиноэтил)-пентан, т. кип. 170—182°/0,2 *мм*; 3(3′-пиридил)-3(2′-диметиламиноэтил)-II, т. кип. 185—204°/0,2 *мм* (хлоргидрат легко растворим); 1-нафтил-IV, т. кип. 156—160°/0,15 *мм*; нитрил 1′-циано-2(1′-нафтил-)-I, т. кип. 192—199°/0,15 *мм*; 3-(1′-нафтил)-3(2″-диэтиламиноэтил)-II, т. пл. 164—164,5°, хлоргидрат, т. пл. 232—234°. Л. Герман

17058 П. Производные пиперазинов и их получение. Балцли, Айд, Ларз (Dérivés de pipérazines et leur préparation. Baltzly Richard, Ide Walter S., Larz Emil) [The Wellcome Foundation Ltd]. Франц. пат. 1083536, 10.01.55 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 9, 560—561 (франц.)]

Третичные основания, имеющие ф-лу (I), вводят в р-цию с соединением ф-лы R″ X. В приведенных ф-лах Y—фенильный или циклогексильный радикал, R′—метильная группа или один атом H; R′ и R″—алкильные группы с 1—3 атомами C, причем сумма атомов C в молекуле колеблется в пределах 20—23; X—анион к-ты, лишенной токсичности. Л. Михельсон

17059 П. Способ получения 10-(3′-пирролидинопропил)-фентиазина, его солей или четвертичных аммониевых соединений. Жакоб (Verfahren zur Herstellung von 10-(3′-Pyrrolidino-propyl)-phenthiazin und seinen Salzen bzw. seinen quaternären Ammoniumverbindungen. Jacob Robert Michel) [Soc. des Usines Chimiques [Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 928345, 31.05.55

10-(3-пирролидинопропил)-фентиазин ф-лы (Iг), его соли или четвертичные аммониевые соединения (а, R=H; б, $R=CH_2CH_2CH_2X$; в, $R=CH_2CH_2CH_2Cl$; г, $R=CH_2CH_2CH_2—N—CH_2CH_2CH_2CH_2$; X-галоид, остаток сульфоэфирной или сульфогруппы) получают р-цией Iа с 1-пирролидино-3-галоидпропанами в присутствии конденсирующих средств (щел. металлов или их производных) или конденсацией пирролидина (II) с Iб. Iг получают также циклизацией 2-бром-2′-(3″-пирролидинопропиламино)-дифенилсульфида в инертном р-рителе в присутствии в-в, связывающих к-ту, а также Cu-порошка в качестве катализатора. К смеси 26,5 *г* Iа, 7,8 *г* 80%-ного $NaNH_2$ и 100 *мл* ксилола приливают в течение 30 мин. при 110° при размешивании р-р 23,6 *г* 3-пирролидино-1-хлорпропана в 50 *мл* ксилола, нагревают еще 2 часа при ~140°, по охлаждении выливают в 200 *мл* воды и подкисляют 25 *мл* HCl, уд. в. 1,16. Ксилольный слой отделяют, кислый водн.слой промывают взбалтыванием со 100 *мл* эфира, подщелачивают 25 *мл* р-ра NaOH, уд. в. 1,33, основание извлекают 3 раза по 100 *мл* эфира и перегонкой выделяют 35,4 *г* Iг, т. кип. 210—220°/0,45 *мм*; оксалат, т. пл. 198°; йодметилат, т. пл. 196—198° (из сп.). Аналогично получают Iг нагреванием 4,53 *г* Iв и 2,34 *г* II в 30 *мл* толуола 17 час. при 100° в запаянной трубке, или 15 *г* Iб (X—остаток эфира *п*-толуолсульфокислоты) и 52 *г* II 20 час. при 100° под давлением. 28 *г* 2-бром-2′-аминодифенилсульфида, 17,7 *г* 3-пирролидино-1-хлор-

пропана и 3,9 *г* $NaNH_2$ кипятят 3 часа в 370 *мл* ксилола, по охлаждении промывают взбалтыванием с 200 *мл* воды и извлекают основание встряхиванием с 600 *мл* воды и 100 *мл*+50 *мл* 1 н. HCl; подщелачиванием кислого экстракта 16 *мл* 10 н. NaOH, извлечением 3 раза по 100 *мл* эфира и перегонкой выделяют 17 *г* 2-бром-2′-(3′′-пирролидинопропиламино)-дифенилсульфида, т. кип. 214—230°/0,4 *мм*. Кипячением 15 *г* последнего в 103 *мл* диметилформамида 4 дня с 8 *г* поташа и 0,7 *г* Cu-порошка получают I г. 2-бром-2′-аминодифенилсульфид (т. пл. 63°) получают восстановлением 2-бром-2′-нитродифенилсульфида (т. пл. 111,5°) действием $SnCl_2$ или Fe. Iг применяют в качестве противошокового и снижающего давление крови средства, а также в медицине и ветеринарии в качестве анестезирующего, анальгетич. и противовоспалительного средства.
В. Уфимцев

17060 П. Аминосоли 8-галоидотеофиллина. Холберт, Грот (Amine salts of 8-halotheopuylline. Holbert James M., Grote Irvine W.) [The Chattanooga Medicine Co.]. Пат. США 2711410, 21.06.55

Патентуются аминосоли 8-галоидотеофиллина ф-лы

```
CH3N — CO — C — N
|           ‖     \
|           ‖      C — X·N⁺H3R — Z
|           ‖     //
CO—N(CH3)— C — N
```

где X—Cl или Br, R—предельный алифатич. или циклоалифатич. радикал с числом атомов C⩽6 и Z—H, OH или NH_2.
А. Травин

17061 П. Соединения Δ[6]-дезоксиморфина и способ их получения. Пейн, Пфистер (Δ[6]-Desoxymorphine compounds and processes of preparing the same. Payne George B., Pfister Karl III), [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2694068, 9.11.54

Патентуются производные Δ[6]-дезоксиморфина и их соли строения (I), где R — низший алкил, R′—низший алканоил.
О. Магидсон

17062 П. Эрготамин, эрготаминин и эргометрин (Ergotamine, ergotaminine and ergometrine) [Sandoz A.-G.]. Австрал. пат. 164931, 15.09.55

Эрготамин, эрготаминин и эргометрин получают посевом спор спорыньи (соответствующего вида *claviceps purpurea*) в культуральную среду, содержащую ионы Zn и Fe и выращиванием при определенной т-ре мицелия, который отделяют от культуральной жидкости; мицелий и жидкость порознь обезжиривают обработкой органич. р-рителем, после чего объединяют, обрабатывают органич. р-рителями, не смешивающимися с водой, напр. эфиром, из которого алкалоиды экстрагируют к-той, напр. винной, и перерабатывают затем обычными методами.
Ю. Вендельштейн

17063 П. Непрерывный процесс получения изоцинхомероновой кислоты и ниацина. Эриэс, Сакс (Cyclic process for the preparation of isocinchomeronic acid and niacin and recory of niacin. Aries Robert S., Sachs Albert P.). Пат. США 2708196, 10.05.55

Патентуется непрерывный способ получения ниацина (I) из 2-метил-5-этилпиридина (II), отличающийся тем, что смесь II, изоцинхомероновой к-ты (III) и HNO_3 нагревают в зоне с т-рой, незначительно превышающей 180—185°, где II, по крайней мере частично, превращается в III, а III декарбоксилируется частично в I. Ток жидких продуктов р-ции (периодически) выводят из указанной зоны, фракционированной кристаллизацией выделяют из него III и нитрат I. Вновь возвращают III в указанную зону реагирующих в-в, поддерживая там постоянное присутствие III и добавляя, кроме того, свежие кол-ва. И. Горбовицкий

17064 П. Способ получения гиперицина. Брокман, Клуге (Process for the preparation of hypericin. Brockmann Hans, Kluge Friedhelm) [Schenley Industries, Inc.]. Пат. США 2707704, 3.05.55

Нагревают 1,3,8-триметокси-5-галоидо-6-метилантрахинон с активированной медью, получая 1,1′, 3,3′, 8,8′-гексаметокси-6,6′-диметил-5,5′-биантрахинонил, последний вводят в р-цию с конц. H_2SO_4 в присутствии Cu-бронзы при УФ-облучении, что приводит к циклизации и восстановительной конденсации; в результате получают конечный деметилированный продукт: 1, 6, 8, 10, 11, 13-гексаокси-3,4-диметилмезонафтодиантрен-7,14-диона.
О. Магидсон

17065 П. Препараты витамина А. Кофлер (Vitamin -A preparations. Koffler Maksymilian K.). Пат. США 2716064, 23.08.55

Предлагается препарат витамина А хорошей сохраняемости, содержащий источник витамина А животного происхождения в смеси с конц. соком корки цитрусовых.
О. Магидсон

17066 П. Способ получения салицилового эфира аневрина. Шульц, Андерзаг, Вестфаль (Verfahren zur Herstellung des Aneurin-salicylsäureesters. Schultz Fritz, Andersag Hans, Westphal Kurt) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927031, 28.04.55

Обладающие лучшей переносимостью, чем витамин B_1, и более продолжительным действием соли салицилового эфира аневрина (I) получают р-цией обмена 4-метил-5-(β-салицоилоксиэтил)-тиазола (II) со способным к р-ции эфиром 2-метил-4-амино-5-оксиметилпиримидина или его солями. Галоидоводородные соли I можно превращать в другие соли I обменом с Ag-солями соответствующих к-т. 20 *г* II нагревают 30 мин. при 120—130° с 8,3 *г* хлоргидрата 2-метил-4-амино-5-хлорметилпиримидина, кристаллизуют из CH_3OH HCl-I, т. пл. 240°; аналогично получают HBr-I, т. пл. 258° и HJ-I, т. пл. 247° (разл.). Обменом HBr-I с Ag_2SO_4 и $AgNO_3$ получают соответственно H_2SO_4-I, т. пл. 210° и HNO_3-I, т. пл. 210—212° (бурное разложение). II получают нагреванием в течение 6 час. на водяной бане 7,5 *г* 4-метил-5-(β-бромэтил)-тиазола (полученного обработкой 4-метил-5-эксиэтил-тиазола (III) водн. HBr) с 6 *г* салицилового Na; прибавляют воду, экстрагируют эфиром и перегоняют после удаления эфира, собирая фракцию 200—202°/3,5 *мм*; т. пл. 63° (из эф.+петр. эф.); или 32,1 *г* III и 32,1 *г* фенилового эфира салициловой к-ты нагревают с металлич. Na при 100 *мм* Hg при 180—200° до прекращения отгонки фенола, фракционируют, собирая II при 180—182°/1 *мм*, т. пл. 63°.
Ю. Вендельштейн

17067 П. Способ получения аглюконовых производных соединений ряда эстрана. Дане, Гибиан (Verfahren zur Herstellung von Aglukonderivaten und Verbindungen der Oestranreihe. Dane Elisabeth, Gibian Heinz) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8300, 14.10.54

Для получения аглюконовых производных эстранового ряда, имеющих в положении 17 ненасыщ. лактонное кольцо аглюконов наперстянки, на соединение общей ф-лы (I): где X—заместитель, легко превращающийся в OH кислотный остаток, а в кольце B может находиться двойная связь, действуют бромуксусным эфиром и Zn, продукты р-ции обрабатывают ангидридом к-ты, после чего освобождают фенольный гидроксил. При действии OsO_4 на этинил-эстрадиол с последующей обработкой Os-соединения Na_2SO_4 образуется тетрол, который с $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N дает триацетат

с т. пл. 148—149°; последний при обработке Zn-пылью в CH_3COOH образует соединение I (X—OH), т. пл. 121—123°; $[\alpha]^{22}D + 135°$ (CH_3OH), т. пл. семикарбазона 203—205°. 100 *мг* I кипятят 3/4 часа в 5 *мл* бзл. с 300 *мг* бромуксусного эфира и 150 *мг* Zn, активированного йодом.

После обработки и хроматографич. очистки получают 20 *мг* соединения ф-лы (II), т. пл. 202—206°; дает пробу Легаля. О. Магидсон

17068 П. Способ получения 3-кето-17β-ацетамид-4-андростена. Меррей (3-Keto-17 β-acetamido-4-androstene and process. Murray Maxton F.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2707189, 26.04.55

Прогестерон-20-оксим подвергают Бекманновской перегруппировке в 3-кето-17β-ацетамид-4-андростен при помощи $POCl_3$ как катализатора. И. Горбовицкий

17069 П. Способ получения $\Delta^{1(2),4(5)}$-андростадиендиона-3,17 из андростан-диона-3,17. Роде, Цюльсдорф (Verfahren zur Herstellung von Δ 1(2), 4 (5)-Androstadien-3, 17-dion aus Androstan-3,17-dion. Rohde Karl, Zühlsdorff Gerhard) [Schering A.-G.[. Пат. ГФР, 934169, 13. 10. 55

Андростан -3,17-дион (I) бромируют в 2 стадии: сначала быстро вводят 1 атом Br (в течение ~ 10 мин.) в среде лед. CH_3COOH и в присутствии HBr при т-ре не выше 25°; затем к полученному монобромиду прибавляют при 35—40° в течение 40 мин. не более 95% необходимого по теории Br; из полученного 2,4-диброман-дростадиона (II) отщепляют HBr при 170—220° в присутствии третичных оснований, напр. коллидина или его смеси с высококипящим органич. р-рителем, напр. циклогексаном, причем кол-во основания не должно превышать удвоенного, считая на II. Метод дает значительное повышение выхода диена (на 12—19%) и облегчает его очистку. Пример: к р-ру 7,2 *г* I в 37,5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют несколько капель р-ра HBr в лед. CH_3COOH и, при размешивании, р-р 7,55 *г* брома в 62,5 *мл* лед. CH_3COOH по каплям так, что 1-я половина р-ра Br расходуется в течение 10 мин. а 2/3 1-й половины поглощаются в течение 5 мин.; начальная т-ра р-ции 15° достигает затем 17°. Монобромид начинает кристаллизоваться через 3—4 мин. Реакционную смесь быстро нагревают до 35° и при этой т-ре продолжают бромирование, равномерно прибавляя 2-ю половину р-ра Br, в течение 40 мин., размешивают еще 1/2 часа, понижая температуру до 20°, выделяют бромид выливанием в 1 *л* воды, оставляют на несколько часов и отсасывают. Осадок промывают несколько раз водой до нейтр. р-ции и маленькими порциями метанола для удаления легче растворимых побочных продуктов, сушат при 50° в вакууме и получают 10,25 *г* II, т. пл. 190—192° (разл.); выход 92% теории. Отщепление HBr осуществляют при 175—178° кипячением в течение 20 мин. при размешивании смеси 8,92 *г* II 18 *мл* коллидина (III); по охлаждении отсасывают бромгидрат-III, промывают несколько раз сначала III (15 *мл*), затем эфиром, регенерируя 7,417 *л* сухого бромгидрата III (91,6% теории). Из эфирного р-ра (~0,5 *л*) удаляют III взбалтыванием последовательно с 100, 40 и 40 *мл* 30%-ной H_2SO_4, причем одновременно удаляют смолистые примеси. Эфирный р-р многократно промывают водой до нейтр. р-ции и сушат над Na_2SO_4. Р-р H_2SO_4 и промывные воды экстрагируют несколько раз по 0,5 *мл* эфира; промывной эфир промывают водой до нейтр. р-ции, сушат и прибавляют к основному эфирному р-ру и концентрируют до 12—15 *мл*, причем начинается кристаллизация; оставляют на ночь в холодильнике, отсасывают и промывают эфиром (10 *мл*). После высушивания получают 4,25 *г* $\Delta^{1(2),4(5)}$-андростадиендиона-3,17, т. пл. 130—134° (после предварительного размягчения при 124°), с выходом 74,9% теории. Из маточников получают 4% соединения с т. пл. 100—115°, которое можно переработать. Приведены варианты примера: а) начальная т-ра 19°, замедленный скачок т-ры до 27° и затем до 39°; б) 1-я стадия бромирования при — 10°, 2-я стадия при 35—40°; в) 1-я стадия бромирования при 15—17°, 2-я стадия при 75—80°; г) отщепление HBr с помощью смеси III + + 5% γ-пиколина; д) отщепление HBr при 220° и е) отщепление HBr при 250°. Ю. Вендельштейн

17070 П. Способ получения 11α-ацилокси-3,20-дикетопрегнанов. Розенкранц, Дьерасси (Process for preparing 11 α-acyloxy-3,20-diketo pregnanes. Rosenkranz George, Djerassi Carl) [American Syntex Incorporated]. Пат. США 2712028, 28.06.55

Эфир прегнан-11-α-ол-3,20-диона с низшей жирной или бензойной к-той получают омылением соответствующего диэфира прегнан-3,11-диол-20-она 1 молярным Э омыляющего средства до 11-моноэфира с последующим окислением последнего. И. Горбовицкий

17071 П. Способ получения 11β, 17α-диокси-4-прегнен-3,20-диона. Левин, Магерлейн (Process for the production of 11β, 17α-dihydroxy-4-pregnene-3,20-dione. Levin Robert H., Magerlein Barney J.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2708673, 17.05.55

Смешиванием 17 α-оксипрегнан-3,11,20-триона с алкандиолом, содержащим 2—8 атомов C, в присутствии кислотного катализатора, получают соответствующий 3,20-циклич. дикеталь 17α-оксипрегнан-3,11,20-триона, последний восстанавливают в 11β, 17α-диоксипрегнан-3,20-дион, 3,20-циклич. дикеталь, который гидролизуют к-той в 11β, 17α-диоксипреган-3,20-дион; вводят полученный дион в р-цию с галоидом с ат. в. 35—80, получая 4-галоид-11β, 17α-диоксипрегнан-3,20-дион, который обрабатывают гидразином, содержащим первичный амин в гидразиновой группе, причем образуется соответствующий 3-гидразон 11β, 17α-диокси-4-прегнен-3,20-диона; последний вводят в р-цию с карбонильным соединением, напр. альдегидами или кетонами, причем получается 11β, 17α-диокси-4-прегнен-3,20-дион. Ю. Вендельштейн

17072 П. 2,13-Диметил-2-формил-7-оксиполигидрофенантрен-1-уксусные кислоты и их получение. Хафман (2,13-dimethyl-2-formyl-7-hydroxypolyhydrophenanthrene-1 acetic acids and production thereof. Huffman Max N.) [C. D. Searle & Co.]. Пат. США 2699447, 11. 01. 55

2,13-диметил-2-формил-7-оксиполигидрофенантрен-1-уксусные к-ты общей ф-лы (I) получают окислением стероидов общей ф-лы (II) Pb^{4+}-солью насыщ. алифатич. к-ты в низшей насыщ. алифатич. к-те в присутствии воды, после чего выделяют I. В ф-лах пунктиром обозначена связь, могущая быть одинарной или двойной. В. Уфимцев

17073. П. Способ получения третичных спиртов циклопентанполигидрофенантренового ряда. Католь

(Verfahren zur Herstellung tertiärer Alkohole der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. Kathol Josef). Пат. ГДР 4767, 20. 09. 54

Для получения указанных спиртов частично или полностью гидрируют находящуюся в боковой цепи при C_{17}-атоме тройную углеродную связь третич. спиртов или эфиров этого ряда, напр. насыщ. или не-

насыщ. 3,17-диокси-17-этинилэстран или 3,17-диокси-17-этинилaндростан. Приведенное ур-ние р-ции показывает переход этинилдигидрофолликулгормона в этендигидрофолликулгормон и этилдигидрофолликулгормон. Ацетат этинилдигидрофолликулгормона гидрируют, напр. в присутствии Pt-катализатора, с образованием соединения, которое в основном соответствует эстрадиолу. По этому же способу этиниландростандиол переходит в этиландростандиол, а этиниландростендиол в этиландростендиол с т. пл. 200—202° и активностью в 40—50γ, причем в последнем случае применяют в качестве катализатора Ni и гидрирование производят в этиловом спирте. Выход ~80%. О. Славина

17074 П. Пенициллин. Андерсон (Penicillin. Anderson G.). Австрал. пат. 161187, 3.03.55

Улучшенный метод получения пенициллина состоит в выращивании *Penicillium chrysogenumnotatum* в питательном р-ре, содержащем один или более побочных белковых продуктов китового промысла вместе с другими белковыми продуктами или без них, при наличии необходимых углеводов и в-ва, являющегося хим. предшественником. А. Верлооченко

17075 П. Способ получения медленно растворяющихся солей эфиров пенициллина с аминоспиртами. Нильсен (Förfarande for framställning av i vatten längsamt löstiga salter av estrar av penicillin med aminoalkoholer. Nielsen E. J.) [Løvens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted]. Швед. пат. 149676, 19. 04. 55

Соли эфиров пенициллина общей ф-лы $ZCOORNH(R')(R'')SO_3—C_6H_4NHR'''$ (*п*), где Z — остаток молекулы пенициллина, от которой отщеплен атом H, R — алкилен с 2—8 атомами C, образующими прямую или разветвленную цепь, R' и R'' — алкилы, содержащие ⩽12 атомов C в той и другой группе, или группа атомов, которая вместе с атомом N образует гетероциклич. остаток, R''' — H или аминогруппа, получают, смешивая водн. р-р соли эфира пенициллина с водн. р-ром соли *п*-аминобензолсульфокислоты, фенилгидразин *п*-сульфокислоты или эфиром одной из названных к-т. В последнем случае оба реагента растворяют в органич. р-рителе, в котором получаемая соль плохо растворима. При смешивании р-ров выпадает указанная соль. Б. Фабричный

17076 П. Пенициллин, содержащий глицинат алюминия. Грот (Penicillin containing aluminium glycinate. Grote Irvine W.) [John C. Krants, Jr]. Канад. пат. 500236, 23. 02. 54

Предлагается фарамацевтич. композиция пенициллина (I) и основного глицината Al (II), содержащего ⩽5% влаги, причем соединение I с II производится в атмосфере, содержащей⩽ 10% влаги. Могут быть применены также кальциевая соль I и II, содержащего⩽1% влаги, а также основная Al-соль других алифатич. аминокислот. О. Магидсон

17077 П. Способ получения эфиров ряда пенициллина. Мюктер, Янсен (Verfahren zur Herstellung von neuen Estern der Penicillin-Reihe. Mückter Heinrich, Jansen Erich) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936040, 1.12.55

Эфиры ряда пенициллина (I), обладающие хорошей цитостатич. активностью, общей ф-лы $RCOOR^1(R^2)(R^3)N(R^4)R^5$ (где R — остаток I, напр. I-K, I-G, I-F, I-X, и биосинтетически полученный I; R^1 — остаток алкилена, содержащий 1—5 атомов C, предпочтительно остаток этилена; R^2 — алкил, содержащий 1—5 атомов C, замещ. по меньшей мере 1 атомом галоида; R^3 — H или алкил со значением R^2; $R^4=R^1$ и R^5 — кислотный остаток неорганич. или органич. к-ты, напр. галоид, HSO_4, остаток уксусной или бензойной к-ты, а также остаток карбоновой к-ты I) получают путем превращения соединения ф-лы $RCOOR^1(R^3)NR_4$ с помощью соединений ф-лы R^2R^5 (где все R имеют указанные выше значения) в четвертичные соединения. Ю. Вендельштейн

17078 П. Кристаллические соли пенициллина высокой чистоты. Бруннер, Фридрих (Verfahren zur Herstellung von kristallisierten Penicillinsalzen hohen Reinheitsgrades. Brunner R., Friedrich W.) [Biochemie G. m. b. H]. Австр. пат. 174153, 10. 03. 53

Щелочные или щел.-зем. соли пенициллина (I) получают осаждением I из безводн. р-ров его в органич. р-рителях, напр. бутил-, амилацетате или C_4H_9OH р-рами безводн. солей щел. или щел.-зем. металлов в спирте (C_4H_9OH или $C_5H_{11}OH$), предпочтительно ацетатов или их замещенных, напр. солей $C_6H_5CH_2COOH$. Для удаления солей органич. к-т из р-ра сырого I, применяемого в качестве исходного материала, р-р обрабатывают безводн. р-рами органич. оснований. Получаемые соли I разлагают и осаждают I в виде его солей из р-ров в органич. р-рителях, как описано выше. Напр. 1000 *мл* очищ. р-ра I в бутилацетате с 40000 *ед/мл* и содержащего 90% пенициллина G (II) сушат над Na_2SO_4, фильтруют, промывают небольшим кол-вом воды, прибавляют 84 *мл* 1,2-молярного р-ра ацетата K в абс. спирте и вводят затравку K-пенициллина (III). Через несколько часов осадок отфильтровывают и промывают сначала C_4H_9OH, затем эфиром, остаток р-рителя удаляют в вакууме. Выход кристаллич. I 93% с активностью 1580 *ед/мг* (теор. 1595 *ед/мг*); или 1000 *мл* хорошо очищ. р-ра I в бутилацетате с 60000 *ед/мл*/0,1 моль, содержащего 93% II, высушивают над Na_2SO_4 и обрабатывают 62,5 *мл* безводн., 1,65-молярного р-ра KOH в C_4H_9OH. Осаждение наступает после внесения кристаллов III и размешивания. После отделения и описанной выше обработки осадка получают 86% I с активностью 1562 *ед/мг*. Кристаллич. II чисто белого цвета, с активностью 1600—1660 *е* после окончательной очистки, обладает высокой термоустойчивостью (не разлагается при нагревании до 100° в течение 4 дней). Ю. Вендельштейн

17079 П. Способ получения кристаллических солей пенициллина высокой чистоты. Бруннер (Verfahren zur Herstellung kristallisierter Penicillinsalze hohen Reinheitsgrades., Brunner Richard) [Biochemie G. m. b. H.]. Австр. пат. 179383, 25. 08.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13173 (англ.)]

Соли пенициллина (I) высокой чистоты получают взаимодействием не растворимых в воде солей органич. оснований и I (как их получают в начальной стадии очистки I по австр. пат. 174153 см. пред. реферат) с солями металлов, преимущественно щел. и щел.-зем. солями алифатич. и аралифатич. карбоновых к-т, в присутствии кислородсодержащего р-рителя. Пригодными являются соли I с *п*-аминобензоатом диметиламиноэтанола (II), *п*-аминобензоатом диметиламиноэтилбутанола, 1-метилциклогексенилпропиламином и хинином В качестве р-рителей предпочтительны алифатич

спирты, содержащие ⩽ 5 атомов С. Соли металлов в избытке 40—60% прибавляют к суспензии основной соли I или в твердом состоянии или в р-ре в органич. р-рителе; р-цию проводят при 50—60°. Напр., 1,5 *г* соли II и пенициллина G суспендируют в 20 *мл* безводн. бутанола и добавляют 0,24 *г* CH_3COOK (избыток 4%), суспензию нагревают при взбалтывании до 57°, выдерживают 2 мин. и охлаждают при дальнейшем взбалтывании в течение 5 мин. Охлаждают льдом 2 часа, отделяют К-пенициллин, промывают безводн. эфиром и получают 0,86 *г* К-пенициллина G с активностью 1500 *ед/мг*. Аналогичные результаты получаются с CH_3COONa и $C_6H_5CH_2COONa$ в виде их спирт. р-ров. Ю. Вендельштейн

17080 П. Лечебный препарат прокаин-пенициллина (Therapeutic procaine pericillin compositions) [Abbott Labs]. Англ. пат. 719295, 1. 12. 54

Водный препарат прокаин-пенициллина (I) высокой активности (до 1 000 000 *ед/мл*) или в виде порошка для растворения перед употреблением, в котором I (а) — «микронизирован», т.е. состоит из частиц с средним размером 5μ, (б) — «размолот» до средней величины частиц 50 μ или (в) — представляет собой смесь формы (а) и (б). Препарат может быть разбавлен нетоксичной, растворимой в воде солью пенициллина (II), напр. К,- Na,- Са- или NH_4-солью II. Предпочтительно применять II-G, но можно также и II-F и II-X. Желательно добавление следующих ингредиентов в препарат: в-в, сообщающих суспензии изотонич. свойства, напр. цитрата Na; диспергаторов — производных окиси полиэтилена, напр. моноолеата полиоксиэтиленсорбитана; консервирующих в-в, напр. метил- или пропил-*n*-оксибензоата; загущающих добавок — Na-карбоксиметилцеллюлозы, природных смол, напр. траганта, акации или агар-агара, желатина, поливинилового спирта, поливинилпирролидона или пектина. Составы, содержащие I в форме (а) и (б), должны содержать указанную выше растворимую в воде соль II, а состоящие только из формы (б) предпочтительно должны содержать загуститель. Ю. Вендельштейн

17081 П. Растворы органических солей пенициллина, имеющие замедленное действие и способ их получения. Пено, Хагеман, Клод (Organic penicillin salt solutions having a delayed action and process for making same. Penau Henry, Hagemann Guy, Claude Rene) [Les Laboratoires Français de Chimiotherapie]. Пат. США 2715090, 9.08.55

Препарат в малорастворимой, медленно всасывающейся форме, активный против бактериальных инфекций, содержит проводник-смесь пропиленгликоля и воды, в которой обменной р-цией соли пенициллина с солью хинина в эквимолекулярных отношениях получен продукт, удерживающийся в р-ре.

О. Магидсон

17082 П. Комплексные двойные соли стрептомицина. Пек (Streptomycin complex double salts. Peck Robert L.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 509731, 1.02.55

Соль стрептомицина (I), напр., галоидоводородную соль I или ацетат I вводят в р-цию с галоидной солью щел.-зем. металла, напр., $CaCl_2$ в среде р-рителя, напр., низших алифатич. спиртов, водн. низших алифатич. спиртов или их смесей; образовавшуюся комплексную соль выделяют понижением ее растворимости или уменьшением кол-ва р-рителя, напр. выпариванием, и получают кристаллич. комплексную соль I, напр. ацетат-I-$CaCl_2$. Ю. Вендельштейн

17083 П. Избирательная адсорбция углем загрязнений из кислых растворов стрептомицина. Бабсон, Тишлер (Selective carbon adsorption of impurities from acidic streptomycin solutions. Babson Robert D., Tishler Max) [Merck and Co. Inc]. Канад. пат. 515060, 26. 07. 55

Элюат стрептомицина, полученный с адсорбата древесного угля, подкисляют до pH 1,5—5,0 (в примере pH 2,2) сильной не окисляющей к-той, кислый р-р тщательно смешивают с 2—5% по весу активированного древесного угля, отфильтровывают уголь и адсорбированные им примеси и выделяют из фильтрата очищ. стрептомицин. Ю. Вендельштейн

17084 П. Выделение фумагиллина. Нелсон, Лардж (Separation of fumagillin. Nelson Harrison A., Large Charles M.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 515301, 02. 08. 55

Для получения фумагиллина (Ф) из сброженного пива последнее подкисляют до pH 1—4, отфильтровывают полученный хлопьевидный осадок, экстрагируют его низкокипящим гидрофильным р-рителем (напр., ацетоном), концентрируют экстракт выпариванием р-рителя, вторично экстрагируют сырой Ф р-рителем, не смешивающимся с водой (напр., хлф.), выпаривают р-р и получают таким путем Ф в сухом виде. А. Емельянов

17085 П. Аскозин и способ его получения. Коэн (Ascosin and process of producing same. Cohen Isadore R.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2723216, 8. 11. 55

Известные фунгициды — стрептотрицин, фрадицин, микосубтилин, актидион, глутинозин, трихотецин обладают высокой токсичностью, сообщают резистентность поражаемым ими организмам и не активны при пероральном применении. Патентуемый аскозин (I) показал in vitro высокую фунгистатич. и фунгицидную активность против широкого ряда патогенных дрожжей и волокнистых грибков и, на мышах, низкую токсичность и способность долго удерживаться в крови при интраперитональной инъекции. Препарат мало активен против бактерий и представляет собой слабую органич. к-ту, в которой отсутствуют NH_2 и фенольные группы, являясь полиеном, вероятно, каротеноидного типа; растворим в водн. пиридине, пиколинах и хинолине, слабо растворим в сухом пиридине, хинолине, феноле, метаноле, формамиде, бутиловом спирте (II), этилацетате, хлф., бутилацетате, амилацетате и воде; растворим, но дезактивируется H_3PO_4, $(C_3H_7)_2HPO_4$, $(C_4H_9)_2HPO_4$ и ароматич. сульфокислотами, не растворим в уксусном ангидриде и диоксане; р-ры I в метаноле показывают максимумы поглощения в УФ-свете при 234, 288, 340, 358, 376 и 399 *mμ* и минимумы поглощения при 260, 292, 346, 366 и 389 *mμ*; р-ры I в метаноле дают неустойчивое синее окрашивание при прибавлении к H_3PO_4 конц-ней выше 35% в присутствии воздуха, синее в-во обладает характерными полосами поглощения в ИК-свете при длине волн 3,0;6,4; 8,7; 9,5; 10,1; 12,0 и 13,2 μ I получают выращиванием в течение 1—5 дней культуры *Streptomyees canescus* в водн. питательной среде, содержащей углеводы и источник усвояемого N при pH 6—8 и 24—38°, в условиях глубинной, аэробной ферментации и экстрагированием полученного антибиотика II при pH ∼ 6. Применяемая в примере культура хранилась в лиофильных условиях при 0—5° в стерильном песке, небольшое кол-во которого вносят в 200 *мл* среды, содержащей 1% очищ. глюкозы; 1% NZ-амина А; 0,1% экстракта дрожжей; 1% мясного экстракта и 4% агара; после 3 дней ферментации при 28° споры снимают с поверхности, смешивают с песком и 200 *мл* воды, содержащей детергент; 1 *мл* суспензии спор вводят в 100 *мл* стерилизованной в течение 20 мин. при 121° среды, содержащей 1 % мясного экстракта, 1% бактопептона и 1% очищ. глюкозы и выдерживают 24 часа при 36°. Для получения I 2 *мл* полученного мицелия вносят в 100 *мл* стерилизованной при 121° среды с pH 6,8, содержащей 2% гидролизата крахмала (амидекс), 1% концентрата

оссеина и 0,25% ВУ-500. После инкубации в течение 48 час. при 32° и размешивании (200 об/мин вращающейся качалки) ферментированную жидкость размешивают 10—20 мин., при pH 7—8 с 0,5 объема *н*-II, отстаивают 20—30 мин., прозрачный слой II отфильтровывают от захваченного слоя мицелия, вновь отделяют, прибавляют равный объем гептана или р-рителя Стоддарда и 2,1 *г* $NaHCO_3$ на 1 *л* экстракта, после чего устанавливают pH 9,5—10,5 при помощи конц. водн. р-ра NaOH, размешивают 10 мин., отделяют водн. слой, содержащий I, и тотчас замораживают его; II повторно экстрагируют 0,1%-ным водн. р-ром Na_2CO_3 и хранят экстракт также при низкой т-ре. Из объединенных экстрактов выделяют I, установив pH 4, декантируют и центрифугируют аморфный осадок I. Ю. Вендельштейн

17086 П. Получение тетрациклина и его замещенных. Гуревич, Лейн (Production of tetracycline and substituted tetracyclines. Gourevitch Alexander, Lein Joseph) [Bristol Labs, Inc.]. Пат. США 2712517, 5. 07. 55

В условиях аэробной ферментации выращивают культуру *Streptomyces*, производящую указанный антибиотик, на водн. азот- и углеводы- содержащей питательный среде с прибавкою хинной, шикимовой, 5-дигидрохинной или 5-дегидрошикимовой к-т, или их солей, или их метаболически обратимых производных, пока не будет достигнута нужная антибактериальная активность. О. Магидсон

17087 П. Выделение хлортетрациклина. Пайдакс, Старберд (Recovery of chlortetracycline. Pidacks Charles, Starbird Edward E.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 513881, 21. 06. 55

В процессе выделения хлортетрациклина (I) экстрагирование подкисленной жидкости, содержащей I, ведут летучим р-рителем, не смешивающимся с водн. р-рами неорганич. солей, в котором растворим I, напр. низшими алифатич. спиртами, бензиловым спиртом, ацетоном, низшими алкильными эфирами низших жирных к-т, в присутствии растворимой в воде неорганич. соли галоидных солей или сульфатов щел. металлов, щел.-зем. металлов, NH_4 или низшего алкиламина, причем летучий р-ритель берут в кол-ве, по меньшей мере достаточном для растворения I, содержащегося в первоначальном р-ре I. Слой органич. р-рителя отделяют от водн. жидкости, выпаривают часть летучего р-рителя при т-ре, при которой I является устойчивым, и выделяют I из остатка. В приведенном примере р-рителем является ацетон, а солью NaCl. Ю. Вендельштейн

17088 П. Фармацевтические препараты (Pharmaceutical preparations) [Schering Corp.]. Австрал. пат. 163188, 16. 06. 55

Препараты состоят из нетоксич. фармацевтич. носителя, к которому добавлено соединение общей ф-лы $RR'C(OX)C\equiv CH$, где $R - CH_3$ $R' - C_2H_5$ или R и R′ вместе с прилегающим C составляют циклогексановое кольцо; последнее может иметь заместители CH_3 и C_2H_5, X — H или нетоксич. алифатич. или ароматич. ацильный остаток. О. Магидсон

17089 П Препараты для перорального применения (Oral preparations) [Colgate-Palmolive Co.]. Австрал. пат. 164667, 1. 09. 55

Указанный препарат содержит хлорофиллин и растворимый в воде поливинилпирролидон в водн. среде при соотношении указанных компонент 1 : 1 по весу. Ю. Вендельштейн

17090 П. Противоаллергический препарат. Ротлин, Буркен (Preparation for the treatment of allergic diseases. Rothlin Ernst, Bourquin Jean-Pierre) [Sandoz A.-G.]. Канад. пат. 506000, 21. 09. 54

Препарат состоит из органич. Ca-солей (глюконовой, лактобионовой, молочной, глюконо-лактобионовой или их смесей) и противогистаминного препарата: 1-метил-4-амино-N′-фенил-N′-(2-тенил)-пиперидина. Содержание кальция в препарате (в пересчете на Ca-металл) должно быть 0,9—4,5%, а противогистаминного соединения 0,3—2%, считая на основание. О. Магидсон

17091 П. Способ приготовления водных растворов трудно растворимых в воде лекарственных средств. Эрхарт, Крос, Тер (Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von in Wasser schwer löslichen Arzneimitteln. Ehrhart Gustav, Krohs Walter, Ther Leopold) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 925541, 24. 03. 55

Для приготовления водн. р-ров лекарственных препаратов, трудно растворимых в воде, предложено применять в качестве солюбилизирующего средства (в кол-ве до 15% по отношению к р-рителю) 1,2-диметил-3-фенилпиразолон-5 (I), положение 4 которого замещено амино- или диметиламиногруппой. 12 вес. ч. пирамидона (II) и 15 вес. ч. 4-диметиламино-1 (III) растворяют в воде при общем объеме р-ра 100 *мл*; при длительном стоянии р-ра в рефрижераторе выпадения кристаллич. осадка не наблюдается. Предложены аналогичные прописи для других р-ров: 15 ч. 4-амино-1 (IV), 12 ч. II, объем р-ра 85 *мл*; 25 ч. III, 5 ч. диэтилаллилацетамида, объем р-ра 250 *мл*; 40 ч. IV, 5 ч. веронала, объем р-ра 250 *мл*; 25 *мг* дезоксикортикостерона растворяют в 12 *мл* 15%-ного горячего р-ра III; 25 *мг* прогестерона растворяют в 35 *мл* 15%-ного горячего р-ра 1,2-диметил-3-фенил-4-диметиламинопиразолона-5. А. Травин

17092 П. Способ получения лечебного препарата (Procédé de production d'une preparation active au point de vue therapeutique) [Koninglijke industrieele maatschappij voorhen noury & Van der Lande N. V.]. Франц. пат. 1042266, 30. 10. 53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6571 (нем.)]

Способ получения лечебных препаратов, содержащих хромоны, состоит в диспергировании флавона (2-фенилхромон) или его производных (напр. 2-(3′-аминофенил)-, 5,8-диметокси-2-фенил-5,7,8-триметокси-2-фенилхромон) в инертном в-ве, напр. в физиологич. р-ре NaCl, или смешивании хромона с крахмалом или лактозой (смеси применяют в виде порошка или прессуют в таблетки). Эти хромоны обладают большей активностью (180—230%), чем келлин. И. Горбовицкий

17093 П. Метод получения пригодного для применения заменителя кровяной плазмы. Пехман (Verfahren zur Herstellung von als Blutplasma-Ersatz geeigneten Zubereitungen. Pechmann Eckehart) [C. F. Boehringer Söhne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 914423, 3. 07. 54; 917029, 28. 08. 54 [Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 11, 472 (нем.)]

В качестве заменителя кровяной плазмы предлагается желатина, обработанная формальдегидом, причем ускорение формальдегидной обработки достигают, проводя ее в присутствии многоатомных замещ. фенолов: резорцин, хлороглюцин, метилрезорцин и т. д. Н. Бугрим

17094 П. Соединение, применяемое в холецистографии и способ его получения (Nouveau composé utilisable notamment en cholécystographie et son procédé de préparation). [Soc. Chimie et Atomistique]. Франц. пат. 1087902, 1. 03. 55 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 8, 491 (франц.)]

α-(2,4,6-трийодфенокси)-масляную к-ту (I) получают конденсацией 2, 4, 6-трийодфенола с *α*-галоидированным эфиром масляной к-ты, напр. этиловым эфиром *α*-броммасляной к-ты, в присутствии щел. алкоголята, напр. этилата Na; полученный эфир I омыляют. Ю. Вендельштейн

17095 П. Дражированные таблетки и способ их получения. Хермелин (Enteric coated tablets and methods of making the same. Hermelin Victor M.). Пат. США 2714084, 26. 07. 55

Таблетку покрывают со всех сторон слоем тонкодиспергированного безводн. силикагеля. На этот слой наносят покрытие против действия желудочного сока.

О. Магидсон

17096 П. Терапевтический состав, содержащий гидрофильную основу. Терман (Una composición terapéutica quetiene una base hidrofilica. Thurmon Francis Mozart) [Rohm & Haas Co.]. Мексик. пат. 55554, 23. 06. 55

Патентуется терапевтич. состав для наружного применения, включающий тонкораздробленную катионную карбоксильную смолу в ее Н-форме, диспергированную в гидрофильной основе. Ю. Вендельштейн

17097 П. Противопаразитарный состав, образующий поверхностные пленки. Брейсн (Composition antiparasite formant des pellicules de recouvrement de surfaces. Bracey Paul) [National Research Development Corp.]. Франц. пат. 1083567, 11. 01. 55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 587 (франц.)]

Одно или несколько паразитоцидных в-в, напр. хлорфенол, смешивают в присутствие спирта со смолой, отвердевающей под действием тепла, излучения (напр., с продуктом конденсации мочевины с формальдегидом) или кислотных агентов (КА) и содержащей пластификатор (трикрезилфосфат или пластифицирующую алкидную смолу). В качестве КА берут, напр., HCl, H_3PO_4, H_2SO_4 или кислый этилсульфат. Отношения пластификатора, смолы, кол-во КА, интенсивность тепловой обработки или облучения должны быть таковы, чтобы твердость образовавшейся пленки была достаточной для предотвращения диффузии паразитоцидных соединений через поверхность пленки. Ю. В

См. также: Общ. вопр. 4616Бх, 4617Бх; 5587Бх, 5608Бх. Синтетич. лекарств. в-ва 15264, 15315—15319, 15321, 15324, 15337, 15356, 15357, 15372, 15379, 15387, 15388, 15409—15411, 15416, 15417, 15433, 15436, 15452, 15614, 15881, 15899, 15927, 15929, 15940, 15946; 15953, 15957, 15959, 15960; 5273Бх, 5609Бх, 5612Бх, 5623Бх, 5629Бх, 5631—5640Бх, 5643—5646Бх, 5654Бх, 5666Бх, 5671Бх, 5672Бх, 5676Бх, 5677Бх. Алкалоиды 15489—15491, 15495, 15506, 15508, 15513, 15951—15956; 5066Бх, 5067Бх, 5684Бх. Глюкозиды 5078Бх. Витамины 15514, 15518, 15519, 15530, 15650, 15881, 15926; 4564Бх, 4565 Бх, 4760Бх, 4761Бх, 4764Бх, 4771Бх, 4780Бх, 4782Бх, 4784—4786Бх, 5044Бх, 5046Бх, 5063Бх, 5064Бх. Гормоны 15353, 15468—15486; 4561Бх, 4577Бх, 4838Бх, 4840Бх, 4848Бх, 4849Бх. Антибиотики 15520—15522, 15939; 4552Бх, 4558Бх, 4957—4961Бх, 4963Бх, 4964Бх, 4967Бх, 4968Бх, 4979Бх, 4980Бх, 4985Бх, 5031Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

17098. Применение полиэфирной пленки майлар в производстве фотопленки. Тосимицу (使用上の問題點. 寫眞製版. 利光六郎), ラブスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 2, 23 (япон.)

17099. Применение полиэфирной пленки майлар в производстве фотопленки. Такэнака (使用上の問題點. フイルム. 竹中治夫), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 2, 24—26 (япон.)

17100. Образование тиосульфата при золке цистина. Пурадье, Вене (Formation de thiosulfate lors du chaulage de la cystine. Pouradier Jacques, Venet Anne-Marie), Sci. et inds photogr., 1956, **27**, № 8, 297—300 (франц.)

Растворы 10 *г* цистина в 300 *мл* дважды перегнанной воды обрабатывали суспендированной в них известью (10 *г*) при 19—22° в течение от 20 дней до нескольких месяцев и подвергали электрофорезу на бумаге в среде водн. NH_3 для установления наличия и строения фотографически активных серусодержащих в-в. Проявление электрофореграмм производили опрыскиванием спиртовым р-ром $AgNO_3$ с последующим отбеливанием р-ром $K_3Fe(CN)_6$ для удаления металлич. серебра, образовавшегося вследствие наличия восстановителей. Ионы Ca^{2+}, мешающие четкому разделению электрофореграмм, удаляли перед электрофорезом в виде оксалата. Установлено, что озоленные р-ры цистина содержат четыре производных серы: 1) малоподвижный катион; 2) незаряженное соединение; 3) довольно подвижный анион и 4) очень подвижный анион. Путем сравнительных испытаний показано, что последний представляет собой ион тиосульфата. Предполагается, что образование тиосульфата из цистина идет в две стадии: сначала в результате омыления получается H_2S, который затем окисляется до тиосульфата. Такая р-ция может протекать за счет цистина коллагена и кератина при изготовлении желатины. Н. Спасокукоцкий

17101. Десенсибилизация оптическими сенсибилизаторами эмульсий, созревавших при избытке ионов серебра. Вуд (Desensitization of silverdigested emulsions by optical sensitizers. Wood H. W.), J. Photogr. Sci., 1955, **3**, № 6, 169—174 (англ.)

Исследовалось действие сенсибилизирующих красителей на эмульсии (I), хим. созревание которых проводилось при избытке Ag^+ и OH^-. Приведены результаты опытов с бромосеребряной эмульсией средней дисперсности (II) и высокодисперсной йодобромосеребряной эмульсией (III), подвергавшимися Ag-сенсибилизации и сернистой (тиосульфат) сенсибилизации, а также химически несенсибилизированными. Краситель (3,3'-диэтил-9-метил-бензотиазолинокарбоцианинбромид) (К) вводили в эмульсию после хим. созревания. Конц-ия р-ров К от 10^{-4} до 10^{-2} *M* в 1 *л*. Естественную чувствительность (S) эмульсии определяли через синий светофильтр, чувствительность от сенсибилизации (S_c) по разности между величиной светочувствительности под желтым светофильтром и S. Установлено сильное десенсибилизирующее действие К на мало созревшие I, увеличивающееся с ростом конц-ии К. При конц-ии 10^{-4}—10^{-3} *M* S I сильно падает, в то время как S химически несенсибилизированных или сенсибилизированных тиосульфатом эмульсий изменяется мало. Значительная десенсибилизация эмульсий наблюдалась при конц-ии $> 10^{-3}$ *M*, причем на II она более выражена, чем на III. S_c мало зависит от способа хим. сенсибилизации эмульсий и возрастает с ростом конц-ии К. Характер спектральной чувствительности на всех типах эмульсий одинаков. Сделан вывод, что на оптич. сенсибилизацию влияет характер зерен, но не центры хим. созревания. I, созревавшие длительное время, при введении К образуют сильную вуаль [вуаль ($Д_0$) от 0,62 до 3,8]. С ростом конц-ии красителя $Д_0$ проходит через максимум, положение которого различно для эмульсий разной дисперсности. Эффект, аналогичный действию К, достигается при воздействии на I р-ров феррицианида калия. При купании слоев в 0,03%-ном р-ре феррицианида S резко снижается. Добавление небольших кол-в феррицианида к I приводит к вуалированию, причем кривые изменения $Д_0$ от конц-ии феррицианида подобны кривым при введении К. По аналогии действия на I К и феррицианида высказано предположение, что К способен окислять Ag-центры, образующиеся на поверхности зерен при хим. созревании. В недозревших эмульсиях все центры малы и происходит их разрушение и десенсибилизация. В со-

зревших эмульсиях, где на зернах есть центры разных размеров, происходит окисление мелких центров с осаждением образующихся Ag^+ на крупных центрах и превращением их в центры вуали. С. Бонгард

17102. Одновременное проявление и фиксирование. **Мархилевич К. И.,** Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 4, 299—301

Указан состав р-ров для одновременного проявления и фиксирования негативных материалов, в частности аэропленки, и фотографич. бумаг для контактной и проекционной печати. К. Мархилевич

17103. Увеличение практически используемой светочувствительности в процессах обработки экспонированных фотографических слоев. Шеберстов В. И., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 4, 295—299

Кратко рассмотрены различные способы увеличения светочувствительности: 1) латенсификация (усиление скрытого изображения) обработкой в р-рах буры, аммиака, аминов, органич. к-т, SO_2; парами ртути, действием света; 2) применением спец. проявителей и способов проявления (проявители с гидразином, выравнивающее проявление, голодное проявление и др.); 3) усиление проявленного изображения(хинонотиосульфатный усилитель). Библ. 22 назв. К. Мархилевич

17104. К вопросу о светочувствительности позитивной пленки. Гориш (Zur Empfindlichkeit von Positivfilm. Görisch Rolf), Z. Wiss. Photogr., 1954, **49**, № 7—12, 249—261 (нем.)

Подробно описаны условия экспонирования и проявления позитивной пленки при ее испытании в соответствии с условиями применения пленки на практике. Рассмотрен вопрос о критерии светочувствительности для позитивной пленки, приведены результаты опытов, проведенных для его определения путем печати позитивов с ряда негативов. Предложена следующая методика для испытания позитивной пленки: 1) лампа накаливания с цветовой т-рой 2850°K, освещенность пленки 5000 *лк*, выдержка 0,05 сек; 2) модулятор экспозиций — нейтрально-серый клин со ступенью плотности 0,1 и шкалой оптич. плотности 0,1—3,0; 3) условия проявления аналогичные практической работе до γ $2{,}0 \pm 0{,}1$; 4) светочувствительность определяется по экспозиции, позволяющей получить оптич. плотность 1,5. К. Мархилевич

17105. Введение в фотографическую химию. VI. Фиксирование и промывание. VII. Усиление и ослабление. VIII. Тонирование. IX. Цветное проявление. X. Трехслойные цветные фотоматериалы. XI. Разные процессы. XII. Приготовление растворов. Хорнсби (An introduction to photographic chemistry. VI. Fixation and washing. VII. Intensification and reduction. VIII. Toning processes. IX. Colour development. X. Integral tripacks. XI. Miscellaneous processes. XII. Solution preparation. Hornsby Keith M.), Brit. J. Photogr., 1955, **102**, № 4963, 310—312; № 4966, 348—350; № 4967, 366—367; № 4968; 376—377; № 4969, 388—391; № 4970, 402—403; № 4971, 414—416; № 4972, 427—428—430; № 4973, 444 (англ.)

Описаны последующие после проявления процессы химико-фотографич. обработки светочувствительных материалов. Приведен состав останавливающих и различных фиксирующих р-ров (нейтр., кислых и дубящих). Даны практич. указания по достижению полноты фиксирования и промывания различных фотоматериалов. Указаны состав р-ра и метод удаления остатков тиосульфата из фотографич. слоя. Рассмотрены различные способы усиления (хромовое, сульфидное, солями ртути и др.) и ослабления фотоизображения. Описаны процессы тонирования (сульфидное, селеновое, теллуровое, красителями и др.), и приведен состав соответствующих р-ров. Изложены основы первичного и вторичного цветного проявления. Описаны типичные проявляющие в-ва, компоненты и р-ции цветного проявления. Кратко рассмотрено строение трехслойных цветных пленок, применяемых в различных цветофотографич. способах. Описаны принципы цветовой коррекции с помощью фотографич. маскирования, и даны общие сведения о «внутреннем» маскировании с применением окрашенных компонент. Кратко описаны различные фотопроцессы: с видимым печатанием изображения; с обращением; на слоях с железными солями; на слоях с диазосоединениями; с сухим проявлением; карбро и карбон; гидротипия; с обесцвечиванием красителей серебром; с диффузионным переносом изображения. Изложены общие сведения и даны рекомендации по выбору оборудования и хим. в-в для приготовления фотографич. р-ров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 79448. С. Бонгард

17106 П. Фотографическая пленка и способ ее изготовления. Тидман (Pellicule photographique et son procédé de fabrication. Tiedmann F. J. E.). Англ. пат. 1041442, 23. 10. 53 [Photogr. abstrs, 1955, **35**, part 1, 05 (англ.)]

Бумажную подложку пропитывают водно-спирт. р-ром желатины, глицерина и формальдегида. На ту сторону подложки, на которую наносится светочувствительная эмульсия, сначала наносят спирт. р-р гумми-дамара или другой р-р натуральной или синтетич. смолы, растворимой только в органич. р-рителях, а затем водн. р-р желатины, содержащий спирт, глицерин и хромовые квасцы. К. Мархилевич

17107 П. Растворители для производных целлюлозы. Брюнель (Solvants pour produits à base de cellulose. Brunel H.). Франц. пат. 1046946, 9. 12. 53 [Photogr. abstrs, 1955, **35**, part 1, 32 (англ.)]

Сложные эфиры поликарбоновых к-т (этилоксалаты), оксикислот ((этиллактаты) и двухосновных оксикислот (этилтартраты) способны растворять триацетат целлюлозы и используются для пленок с негорючей основой в качестве в-в для склейки, нанесения слоев на бумаге и т. п. К. Мархилевич

17108 П. Изготовление бумаги для фотографических целей. Кларк, Прист (Manufacture of paper for photographic purposes. Clark George R., Priest William J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2721801, 25. 10. 55

Патентуется фотографич. бумага, состоящая из бумажной подложки, на одну сторону которой нанесено покрытие из $BaSO_4$ в связующем в-ве, состоящем из $\sim$75% полимера стиренбутилакрилата и $\sim$25% желатины. Поверх покрытия наносится галоидосеребряный эмульсионный слой. Т. Ткаченко

17109 П. Способ получения симметричных и несимметричных карбоцианинов (Verfahren zur Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Carbocyaninen)[Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 918285, 23. 09. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6438—6439 (нем.)]

Патентуется способ получения сенсибилизирующих красителей конденсацией соединений общей ф-лы $[R'-(Z)N=C-CH=CH-S-R'']^+ \cdot X^-$ (Z замыкает цикл между N и C) (R' и R'' — алкильные или аралкильные группы, Z — неметаллич. атомы для построения гетероциклич. остатков с 5 или 6 атомами в гетероциклич. кольце, X — кислотный остаток) с четвертичными солями гетероциклич. оснований, содержащих активные алкильные группы в α- или β-положениях по отношению к атому N. Напр.: 1-метил-2-(метилмеркапто)-этилидениндолениннперхлорат нагревают до 120° с I-ацетоксипропил-3-этил-2-метил-5,6-дихлорбензимидазолом в присутствии

пиридина, триэтиламина и диэтилсульфата. Получается 1-ацетоксипропил-3-этил-5,6-дихлор-1′, 3′3′-триметилбензимидазолоиндоленинокарбоцианинперхлорат. Максим. поглощение (в CH_3OH) при λ 490—520 *мμ*. Указаны структурные ф-лы еще 7 красителей.

Н. Спасокукоцкий

17110 П. Сенсибилизированные фотографические эмульсии и красители (Sensitized photographic emulsions and dyes) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 733397, 13.07.55

Мезо-п-оксифенилкарбоцианиновые красители ф-лы $(R-(Z)N=C-CH=C(n\text{-}C_6H_4OH)-CH=(Z')C-N-R')^+X^-$ (I) (R и R′ — замещ. или незамещ. алкильные группы; Z и Z′ — неметаллич. атомы для построения гетероциклич. остатков ряда бензотиазола или нафтотиазола; X — кислотный остаток) получают конденсацией соединений ф-лы $(R-(Z)N=C-CH=C(n\text{-}C_6H_4OH)-X')^+X^-$ (II) (R, Z и X имеют те же значения, что и в ф-ле I; X′ — атом галоида) с четвертичными солями гетероциклич. оснований (III). Для получения II нагревают III с галоидангидридами *п*-алкоксиобензойной к-ты в присутствии хинолина или пиридина и получающиеся *п*-алкоксибензоилметиленовые производные гетероциклич. оснований гидролизуют до *п*-оксипроизводных, которые переводят в II нагреванием с галоидокисью фосфора.

Н. Спасокукоцкий

17111 П. Сенсибилизированные фотографические эмульсии. Эдуардс, Дойл, Поллинг (Sensitized photographic emulsions. Edwards Harry Derek, Doyle Frank Peter, Palling Stanley John) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2721799, 25.10.55

Фотографич. галоидосеребряная эмульсия сенсибилизируется красителем из группы в-в общих ф-л $(NC)(R^3)C=C(OR^2)-C(R^1)=(CH-CH)_n=C(Z)-N(R^4)$ и $(NC)(R^3)C=C(OR^2)-C(R^1)=CH(-CH=CH)_n-C_6H_4-N(R^5)(R^6)$-*п*, где R^1 — H и алкил; R^2, R^4, R^5 и R^6 — алкилы; R^3 — циан-, карбоксил-, бензоил- или карбанилил-группа; *n* — целое число от 0 до 3; Z — неметаллич. атомы для заполнения 5-членных гетероциклич. ядер.

Т. Ткаченко

17112 П. Галоидосеребряные эмульсии, содержащие молекулярные соединения ртутных солей с амидинами. Нотт, Морган (Silver halide emulsion containing molecular compounds of mercury salts with amidines. Knott Edward B., Morgan John) [Eastman Kodak Co]. Пат. США 2732302, 24. 01. 56

Описано применение в качестве активуалирующих и стабилизирующих в-в молекулярных соединений с HgJ_2 йодистоводородной соли трифенилгуанидина (I), т. пл. 227—228°, йодистоводородной соли дифенилформидина (II), т. пл. 192—195° и йодистоводородной соли дифенилацетамидина (III), т. пл. 123—126°. Указанные молекулярные соединения могут вводиться в эмульсию в виде водн. или спирт. р-ров в кол-ве 0,05—8 *мг* на 1 моль галоидного серебра. Указанные в-ва можно применять также в эмульсиях, содержащих компоненты цветного проявления. *Симм*-трифенилгуанидин (2,85 *г*), C_2H_5OH (25 *мл*) и HJ, уд. в. 1,97 (4 *мл*) смешиваются с образованием прозрачного р-ра. Прибавляют HgJ_2 (4,5 *г*) и смесь кипятят до получения прозрачного р-ра. При стоянии через сутки получают твердые частицы I (4,7 *г*). Еще 2,8 *г* получают разбавлением фильтрата водой. Перекристаллизацией из C_2H_5OH (100 *мл*) получают желтые частицы. Дифенилформамидин (1,95 *г*), C_2H_5OH (10 *мл*), HJ, уд. в. 1,97 (2 *мл*.) и HgJ_2 (4,5 *г*) нагревают на паровой бане. В скором времени выделяется кристаллич. масса. При перекристаллизации из спирта образуются 5,5 *г* белых игл II. Дифенилацетамидин (2,1 *г*), C_2H_5OH (10 *мл*), HJ, уд. в. 1,97 (2,0 *мл*) и HgJ_2 (4,5 *г*) нагревают на паровой бане до растворения. Через сутки образуются тяжелые частицы (4,5 *г*); после промывания спиртом т. пл. 123—126°.

Н. Спасокукоцкий

17113 П. Антивуалирующие и дубящие вещества для фотографических эмульсий. Морган, Старки (Antifogging and hardening agents for photographic emulsions. Morgan John, Starkey Arthur John) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2732303, 24. 01. 56

Предлагается введение в галоидосеребряные фотографич. эмульсии в качестве антивуалирующих и дубящих в-в моно- или диэфиров полиэтиленгликоля с алифатич. к-тами, содержащими в α- или β-положении один или несколько атомов галоида, общих ф-л $R-COO(-CH_2CH_2O)_n-H$ (I) или $RCOO(-CH_2CH_2O)_n-COR$ (II), где R — галоидированная алкильная группа с 1 или 2 атомами C, а *n* — число от 1 до 200. В-ва ф-л I и II можно применять как в несенсибилизированных, так и в сенсибилизированных эмульсиях и вводить в кол-ве 1,0—15,0 *г* на 1 моль галоидного серебра в конце второго созревания и до или после введения сенсибилизаторов. В-ва ф-л I и II получают конденсацией полиэтиленгликоля (или непосредственно окиси этилена) с галоидангидридами соответствующих к-т или с самими к-тами в присутствии кислых катализаторов, напр.: а) 30 *г* (0,2 моля) триэтиленгликоля охлаждают до 0° и в течение 20 мин. прибавляют при перемешивании 54 *г* (0,48 моля) свежеперегнанного хлорангидрида монохлоруксусной к-ты, причем т-ру поддерживают ниже 20°. Р-р перемешивают еще 30 мин., и после отгонки избытка хлорангидрида в вакууме остаток перегоняют; т. кип. 228—230°/20 *мм*; выход триэтиленгликоль-*бис*(хлорацетата) 55 *г* (91%); б) 15 *г* (0,1 моля) триэтиленгликоля, 2,3 *г* (0,11 моля) β-хлорпропионовой к-ты и 0,5 *г* *п*-толуолсульфокислоты кипятят 16 час. с 1200 *мл* бензола, собирая выделяющуюся воду (4,5 *мл*). После отгонки бензола масло перегоняют в вакууме. Выход триэтиленгликоль-*бис*-(β-хлорпропионата) — 17 *г* (52%). Т-кип. 216°/15 *мм*; в) 19 *г* (0,2 моля) монохлоруксусной к-ты растворяют в 100 *мл* бензола, добавляют 1 *мл*. эфир. р-ра BF_3 и пропускают чистую окись этилена с такой скоростью, чтобы т-ра не превышала 40°, до привеса в 26 *г* (~10 час.). Избыток окиси этилена, бензол и образующийся диоксан отгоняют в вакууме. Выход бесцветного масла полиэтиленгликольмоноацетата (n ~ 3) 44 *г*. В таблице антивуалирующего и дубящего действия приведены также полиэтиленгликоль-*бис*-хлорацетат (n~9), триэтиленгликоль-*бис*-трихлорацетат, триэтиленгликольмонобромацетат, полиэтиленгликольмонобромацетат (n~50), полиэтиленгликольмонойодацетат (n~50) и триэтиленгликоль-*бис*-бромацетат. При испытаниях в условиях высокой влажности и т-ры эмульсий с введением указанных в-в вуаль по сравнению с контрольной эмульсией меньше приблизительно на 40%. Т-ра плавления эмульсионного слоя после 7-дневного хранения повышается в ~2 раза.

Н. Спасокукоцкий

17114 П. Фотографические материалы, содержащие антивуалирующие вещества. Морган, Старки (Photographic elements containing antifogging agents. Morgan John, Starkey Donald A. I.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2721800, 25. 10. 55

Предложена фотографич. галоидосеребряная эмульсия, содержащая, по крайней мере, одно соединение ф-лы $CH_3COSCH_2COO(-CH_2-CH_2O)_n-R$, где R—H или ацетилгликоллилгруппа; *n* — положительное целое число.

Т. Ткаченко

17115 П. Концентрированные фотографические фиксирующие растворы. Хенн (Concentrated photo-

graphic fixing solutions. Henn Richard W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735774, 21. 02. 56

Предложены новые способы получения конц. р-ров фиксажей и стабильных суспензий составных частей фиксажей, из которых рабочие р-ры получают разбавлением водой. При изготовлении суспензий применяют растворимые в воде коллоиды; особенно подходящими являются сложные эфиры альгиновой к-ты, напр., пропиленгликолевый эфир (кельколоид LV). Пример 1. Фиксаж с тиосульфатом натрия: безводн. тиосульфат натрия 70,0 *г*, алюминиевые квасцы 12,0 *г*, борная к-та 7,4 *г*, бисульфит натрия 6,0 *г*; уксуснокислый натрий 7,2 *г*. Смесь этих в-в прибавляют к 60 *мл* 0,1%-ного р-ра кельколоида LV; измельчают в тонкий порошок и получают густой р-р объемом ~100 *мл*. Разбавлением водой получают рабочий р-р. Пример 2. Фиксаж с тиосульфатами натрия и аммония. К смеси в-в, составляющих дубитель: уксуснокислый натрий 30 *г*, квасцы алюминиевые 30 *г*, борная к-та 15 *г*, бисульфит натрия 10 *г* и цитрат натрия 3 *г*, медленно прибавляют 150 *г* безводн. $Na_2S_2O_3$ и 130 *мл* 76%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_3$. После прибавления части р-ра смесь тонко измельчают и затем прибавляют остаток р-ра. Измельчение продолжают до получения густой жидкости. Жидкость сохранялась 4 недели, во время которых проводились испытания; рабочий р-р чистый и быстродействующий легко получался разбавлением 1 ч. жидкости 7—9 ч. воды. Приведены еще три рецепта с $(NH_4)_2S_2O_3$ и с тиосульфатами натрия и аммония. К. Мархилевич

17116 П. Черная прокладочная бумага. Питерс, Менгелл (Black dyed interleaving paper. Peters Ralph W., Mengel Joseph W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2710800, 14.06.55

Фотографически инертная, не красящая и не оказывающая десенсибилизирующего действия светонепроницаемая черная бумага для применения в качестве прокладочной бумаги при упаковке светочувствительных фотографич. материалов имеет сопротивление свыше 12231 *ом/см*² и содержит черный краситель, свободный от солей и примесей, которые могут вызывать вуалирование светочувствительного материала. Т. Ткаченко

17117 П. Способ проявления фотографических позитивов, основанный на диффузии солей серебра (Procédé pour développer des positifs photographiques suivant le procédé de diffusion aux sels d'argent) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1064239, 12.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 966 (франц.)]

Используют текучий относительно вязкий проявитель и наносят его спец. приспособлением, по крайней мере, на один из фотографич. слоев. В качестве в-в, создающих вязкость проявителя, используют полиакрилаты. К. Мархилевич

17118 П. Фуксоновые красители в прямом позитивном фотографическом процессе. Стоффер, Спенс (Fuchsone dyes in a direct positive photographic process. Stauffer Robert E., Spence John) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 507944, 7.12.54

Патентуется способ прямого получения позитивного изображения в галоидосеребряном эмульсионном слое (I), включающий экспонирование светом и проявление неэкспонированных участков I в проявляющем р-ре (II), который вызывает воздушную вуаль. I характеризуется тем, что при экспонировании светом по шкале интенсивности в течение фиксированного времени между 1/100 и 1 сек. и проявлении в течение 3 мин. при 20° в глубинном проявителе (III) получают максим. плотность в 5 раз большую, чем при проявлении в течение 4 мин. в поверхностном проявителе (IV). Способ отличается тем, что II включает 5- или 6-членное гетероциклич. азотсодержащее соединение, повышающее максим. плотность позитивного изображения, а также небольшое кол-во окси-производного фуксонового или фуксонимониевого красителя. Указаны II, содержащие в 1 *л* 2,5 *г* бензотриазола или 0,4 *г* метилбензотриазола и небольшое кол-во окси-производного фуксона. Состав III: гидрохинон — 15 *г*, монометил-*n*-аминофенолсульфат — 15 *г*, Na_2SO_3 безводн. — 50 *г*, KBr —10 *г*, NaOH — 25 *г*, $Na_2S_2O_3$ —20 *г*, вода — до 1 *л*. Состав IV: *n*-оксифенилглицин — 10 *г*, Na_2CO_3 — 100 *г*, вода — до 1 *л*. С. Бонгард

17119 П. Фотографическая пленка с повышенной чувствительностью к эффекту Герзоля и способ ее изготовления. Ландов (Film photographique ayant une sensibilite renforcée a l'effet Hersol, et procede pour préparer ce film. Landow Bernhard E.) [General Aniline and Film Corp.]. Франц. пат. 1049294, 29.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 497 (нем.)]

Патентуется способ изготовления пленок с повышенной чувствительностью к эффекту Герзоля. Пленка состоит из подложки и 1—3 светочувствительных ортохроматич. галоидосеребряных слоев, причем, по крайней мере, один из этих слоев находится в контакте с колл. слоем, содержащим десенсибилизирующее в-во (I). Можно также погружать ортохроматич. пленку в р-р, содержащий I, или обрабатывать таким р-ром ортохроматич. галоидосеребряную эмульсию. В качестве I указаны пинакриптол зеленый, пинакриптол желтый, феносафранин и антрахинон-2-сульфокислота. Пример: однослойную ортохроматич. пленку погружают на 2 мин. при 20° в р-р, содержащий 0,001% пинакриптола зеленого. С. Бонгард

17120 П. Получение галоидосеребряных эмульсий, содержащих производные синтетических полипептидов. Вуд (Production of silver halide photographic emulsions containing a synthetic polypeptide derivative. Wood Henry Walter) [Ilford Ltd]. Пат. США 2710805, 14.06.55

Процесс изготовления галоидосеребряных фотографич. эмульсий заключается в добавлении к щел. эмульсии, коллоидно-дисперсионная среда которой состоит из желатины или поливинилового спирта, определенного кол-ва производного водо- и кислото-растворимого синтетич. полипептида, растворимого в водно-щел. и нерастворимого в кислых р-рах. Полипептид является сополимером, включающим глютаминовую к-ту и лизин. Указанное производное выделено из класса арилсульфонильных, ароильных и арил-карбамильных производных этого полипептида. Эмульсию подкисляют, осадок галоидного серебра, полученного таким образом, отделяют и распределяют затем в водн. среде, содержащей желатину или поливиниловый спирт. Т. Ткаченко

17121 П. Фотосенсибилизация полимеров, содержащих остатки коричной кислоты. Робертсон, Уэст (Photosensitization of polymers containing cinnamoyl groups. Robertson Earl M., West William) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2731301, 24.01.56

Описана сенсибилизация светочувствительных полимеров (СП), делающихся при облучении нерастворимыми, которые содержат остаток коричной к-ты, с помощью гетероциклич. оснований ф-лы $\overline{(Z)N = C} - R$, кетонов ф-лы $R' - \overline{(Z)N - C} = CH - CO - R^2$ или цианиновых красителей. В качестве примеров СП приведены: коричные эфиры поливинилового спирта (I), получающиеся этерификацией поливинилового спирта хлорангидридом коричной к-ты, содержащие от 60 до 100% остатков коричной к-ты; продукты конденсации полимерных метил- или этилвинилкетонов с аро-

матич. альдегидами (II); коричные эфиры β-оксиалкилцеллюлозы (III), получающиеся, напр., нагреванием 10 *г* сухой, промытой спиртом β-оксиэтилцеллюлозы в 100 *мл* сухого пиридина в течение 16 час. с последующим добавлением (после охлаждения) хлорангидрида коричной к-ты и нагреванием (после окончания экзотермич. р-ции) в течение 2 час. до 60°. Таким же образом получают *п*-хлор- и *м*-нитропроизводные (последние очень светочувствительны). Ниже приведены названия сенсибилизаторов и относительные величины светочувствительности, получающиеся при введении их в I (собственная чувствительность которого принята за 2): 6-нитробензотиазол, 140; 2-метил-6- нитробензотиазол, 180; метил-*п*-толуолсульфонат 2-диметил-6-нитробензотиазола, 40; основание примулина, 80; йодэтилат 2-(β-*п*-аминофенил)-пропионил-4,5-бензобензотиазола, 90; 2-метил-4,5-(*x*-нитробензо)-бензотиазол, 650; 3-метил-2-пропионил-метиленбензотиазолин, 140; 3-метил-2-бензоилметиленбензотиазолин, 250; 3-этил-4,5-бензо-2-ацетилметиленбензотиазолин, 500;, 3-метил-4,5-бензо-2-ацетилметиленбензотиазолин, 500; 3-метил-4,5-бензо-2-пропионилметиленбензотиазолин, 650; 3-метил-4,5-бензо-2-бензоилметиленбензотиазолин, 1400; 3-метил-4, 5-бензо - 2-*п*-нитробензоилметиленбензотиазолин, 35; 3-метил-4,5-бензо-2-*м*-хлорбензоилметиленбензотиазолин, 700; 3-метил-4,5-бензо-2-ацетилметиленбензоселеназолин, 650; 2-амино-6-нитробензотиазол, 110; 3-этил-2-циннамоилметиленбензотиазолин, 350; 3-этил-4,5-бензо-2 -(анилиноформил)-метиленбензотиазолин, 500; 3-метил-4,5-бензо-2-формилметиленбензотиазолин, 130; 3-этил-4,5-бензо-2-[β-(*п*-хлорфенилимино)]-пропилиденбензотиазолин, 220; 3,3-диэтил-6,6′ динитротиакарбоцианинйодид, 40; 3,3′-диэтил-4,5,4′, 5′-дибензотиакарбоцианинйодид, 200; 3,3′-дилаурилоксацианинперхлорат, 40; 3,3′-диметилтиацианинбромид, 55; 3,3′-диметилоксакарбоцианинйодид, 10; 3,3′-ди-(*п*-нитробензил)-оксакарбоцианинйодид, 40; 1′,3-диэтил-6-нитротиа-2′-цианинйодид, 50; 3,3′-диэтил-4,5,4′5′,-дибензотиакарбоцианинбромид-7; 3,3′ -ди-(*п*-нитрофенил)-тиакарбоцианинйодид, 4. Особенно высокая светочувствительность получается при сенсибилизации II и III некоторыми из перечисленных в-в.

Н. Спасокукоцкий

17122 П. Фотографическая эмульсия (Photographic emulsion) [Kodak A. Asia Pty. Ltd]. Австрал. пат. 164857, 15.09.55

Цветная фотографич. галоидосеребряная эмульсия содержит компоненту, реагирующую с продуктом окисления проявляющего в-ва — первичного ароматич. амина, и гидрозоль водонерастворимого синтетич. полимера, включающего эфир акриловой к-ты с алифатич. спиртом и имеющего ⩽10 атомов С.

Т. Ткаченко

17123 П. Фотографические эмульсии со смешанными зернами. Чечак (Mixed grain photographic emulsions. Chechak Jonas J.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 518198, 8.11.55

Патентуется светочувствительный слой для получения после экспонирования и проявления цветного фотографич. изображения, включающий водопроницаемый колл. материал, в котором диспергированы: (1) частички γ-фенилпропилового спирта, содержащие светочувствительное галоидное серебро и цветную компоненту; (2) беззернистое йодистое серебро; (3) не образующий красителя восстановитель оксибензол или диоктилгидрохинон. В желатиновом слое могут быть диспергированы частички водонерастворимого, но проницаемого для проявителя колл. материала, содержащие оптически сенсибилизированное галоидное серебро и цветную компоненту, (2) и (3).

Т. Ткаченко

17124 П. Сенсибилизированные фотографические эмульсии, содержащие компоненты цветного проявления. Спенс, Карролл (Sensitized photographic emulsion containing color couplers. Spence John, Carroll Burt H.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 514314, 5.07.55

Патентуются эмульсии для многослойных материалов с цветным проявлением, с компонентами, защищенными кристаллоидальными органич. соединениями с т. пл. выше 175° (конкретные соединения и класс не указаны), которые отличаются большой разрешающей способностью по отношению к компонентам и образующимся из них красителям и проницаемы для реагентов цветного проявителя. Для сенсибилизации красночувствительного слоя применяют красители следующих общих ф-л:

$$OOC - D - (Z)N^{+} = C - CH = C(R) - CH = (Z')C - N - D' - COOH;$$

$$(R^{1} - (Z)N = C - C(OR^{2}) = CH - C(OR^{2}) = (Z')C - N - R^{3})^{+} \cdot X^{-};$$

$$(HO - D - (Z)N = C - CH = C(R^{4}) - CH = (Z')C - N - D' - OH)^{+} \cdot X^{-},$$

где D и D′ — двухвалентные органич. радикалы с числом атомов С от 1 до 4; R и R^1—Н или алкил, содержащий от 1 до 4 атомов С; Z и Z′ — неметаллич. атомы для построения гетероциклич. ядер ряда бензотиазола, бензоселеназола, нафтотиазола и нафтоселеназола; R^1 и R^3 — алкил, содержащий 1 или 2 атома С; R^2 — арил и X — анион. В частности, приведен бетаин 3,3′-ди-(β-карбоксиэтил)-5,5′ - дихлор - 9-этилтиакарбоцианина. Для сенсибилизации зеленочувствительного слоя применяют 5-фенилтиахинопсевдоцианины, замещ. при атомах азота гетероциклич. остатков алкильными или карбоксиалкильными группами.

Н. Спасокукоцкий

17125 П. Цветные компоненты, содержащие оксиалкильные группы. Салминен, Уэйсбергер (Color couplers containing hydroxyalkyl groups. Salminen Ilmari F., Weissberger Arnold) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2710803, 14.06.55

Фотографическая галоидосеребряная эмульсия содержит в качестве компоненты цветного проявления соединение общей ф-лы $R - SO_2 - N(R') - C(X)(Y) - CH_2OH$, где X — Н или CH_2OH; Y — Н, CH_3 или CH_2OH; R — бензамидогруппа, к которой присоединена молекула компоненты, способная реагировать с продуктом окисления проявляющегося в-ва — первичного ароматич. амина с образованием красителя; R′ — Н или C_2H_4OH.

Т. Ткаченко

17126 П. Фотомеханические процессы. Грешам (Photomechanical processes. Grestam Donald Charles) [McCorquodale & Co. Ltd]. Пат. США 2711372, 21.06.55

Патентуется способ прямого получения позитивов со штриховых, с мелкими деталями оригиналов, заключающийся в съемке оригинала на высококонтрастном материале с последующей обработкой с обращением. Проявление проводят с помощью проявляющего в-ва первичного ароматич. амина и компоненты и получают изображение из серебра и красителя; γ изображения из красителя должна быть не меньше 2,5. Серебряное изображение отбеливают и затем слой экспонируют с той же стороны, с которой проводилось первое экспонирование светом спектрального состава, к которому эмульсия чувствительна; спектральный состав и интенсивность света выбирают так, чтобы свет полностью поглощался изображением из красителя. Далее проводят проявление до γ ∼4,0 в проявителе, который не проявляет отбеленное негативное изображение. Последующим фиксированием растворяют остаточное галоидное серебро под негативным изображением, защищенное оптически от второй экспозиции, галоидное серебро, оставшееся под позитивным изображением, и отбеленное серебро негативного изображения, после чего удаляют изображение из красителя.

К. Мархилевич

17127 П. Недиффундирующие полимерные восстано-

вители для цветных фотографических эмульсий. Минск, Кеньон (Non-diffusing polymeric reducing agents for photographic color emulsions. Minsk Louis M., Kenyon William O.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2710801, 14.06. 55

Цветная фотографич. эмульсия с уменьшенной склонностью к вуалеобразованию содержит недиффундирующую цветную компоненту и в качестве тормозителя образования цветной вуали недиффундирующее полимерное соединение, часть макромолекулы которого составляют повторяющиеся звенья цепи, содержащие, по крайней мере, две гидроксильные группы, $-C(OH)=(CH-CH=)_{n-1}C(OH)-$, где $n=1-2$. Т. Ткаченко

17128 П. **Светочувствительный материал для фотомеханической репродукции** (Materiel photosensible pour la reproduction photomecanique) [Kalle & Co. A. G.]. Франц. пат. 1103269, 2.11.55 [Teintex, 1956, **21**, № 6, 517 (франц.)]

Для изготовления офсетных или планографич. форм рекомендуется светочувствительный материал из одного или нескольких производных стильбена, имеющих в фенильном ядре заместители $-SO_2-NHR$ или $-NH-$ $-SO_2R$, где R — арильная группа. Указаны 4,4'-динитро-2,2'-дисульфанилидо-, 2,2'-дисульфанилидо-, 4-нитро-2-сульфанилидо-; 4-нитро-3'-хлор-2- сульфанилидо-,4-нитро-4'-метокси-2-сульфанилидостильбен; *п-бис*-[β-(4-нитро-2-сульфанилидо)-стирил]-бензол; 4,4'-*бис-п*-толуосульфаниламино-,4,4' -динитро-2,2' -*бис*-нафтил- (2'')-сульфаниламино)-, 4,4'-диацетиламино-2,2'дисульфанилидо-,4,4'-динитро-2,2'-*бис*-(сульфо-*м*-хлоранилидо)- и 2,2'-*бис*-(сульфо-*п*-метоксианилидо)-стильбен. Н. Спасокукоцкий

См. также: Основа пленки 17448—17451, 17217. Желатина 17817, 17818. Сенсибилизация 16896—16898, 16901, 14858. Свойства фотоматериалов 14852—14854, 14856 Проявление 14857. Фотобумага 16877

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

17129. **Исследования в области эфирных масел, бальзамов, смол и синтетических душистых веществ в Испании.—** (Forschungen in Spanien über die ätherischen Öle, Balsame, Harze und synthetischen Riechstoffe.—), Parfüm und Kosmetik, 1956, **37**, № 5, 266, 269—272 (нем).

Подробное изложение доклада проф. Рибас на 28 Международном конгрессе хим. пром-сти в Мадриде. С. Корэ

17130. **Пахучие растения Лангедокского района. Полет** (The aromatic plants of the Languedoc Region. Paulet M.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 7 232—236 (англ.)

Обзор. Описание культуры тимиана, розмарина и душистой лаванды. Е. С.

17131. **О новых применениях спектрофотометрии для анализа цитрусовых эфирных масел. Ла-Фас, Риганезис** (Sulle recenti applicazioni della spettrofotometria nell analisi delle essenze di agrumi. La Face Francesco, Riganesis Michele D.), Ricerca scient., 1956, **26**, № 3, 819—824 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

17132. **Самоокисление и продукты из ряда терпенов. Сфира** (L'autoxydation et les produits de la série terpénique. Sfiras J.), Parfum. mod., 1956, **48**, № 50, 66—67 (франц.)

Краткое представление о продуктах, подвергающихся самоокислению, в частности терпенах, с указанием на относительную стойкость цитронеллола, гераниола, линалола и эфирных масел, содержащих сесквитерпены (масло ветиверии, пачули). Е. Смольянинова

17133. **Душистые вещества Спенсер** (A more fragrant world. Spencer Paul F.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 6, 199—200 (англ.)

Краткий обзор в области душистых в-в, в частности синтеза кумарина, в данное время экономично получаемого взаимодействием натриевой соли салицилового альдегида с $(CH_3CO)_2O$. Е. Смольянинова

17134. **Кора пробкового дерева и парфюмерная промышленность. Рибас** (Der Kork und die Parfüm-Industrie. Ribas Ignacio), Parfum. und Kosmetik, 1956, **37**, № 5, 234—235 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан состав коры пробкового дерева и указано на возможность использования содержащихся в ней высших жирных дикарбоновых оксикислот для синтеза макроциклич. кетонов, напр. цибетона. Е. Шепеленкова

17135. **Коричный спирт. Чекраварти, Бхаттачария** (Cinnamyl alcohol. Chakravarti K. K., Bhattacharyya S. C.), J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1955, 18, № 1, 31—33 (англ.)

Разработаны технич. детали получения коричного спирта (I) из коричного альдегида по двум методикам. По первому методу 264 *г* коричного альдегида и 68 *г* перегнанного изопропилата алюминия помещают в круглодонную колбу, соединенную с колонкой (h = =76,2 *см*). Колонка заполнена кусочками стеклянной трубки, имеет головку полной конденсации; обогрев — водяная баня. Дают р-ру сильно дефлегмировать и начинают отбирать смесь изопропилового спирта (II) и ацетона (образующихся во время р-ции) при помощи крана при высоком флегмовом числе. Первоначальная т-ра отгонки 59—60°/710 *мм*, в дальнейшем т-ра возрастает. Время от времени добавляют II, чтобы компенсировать его потери в процессе дистилляции. Р-ция продолжается 8—10 час., в течение которых прибавляют 825 *мл* II и возвращают обратно 800 *мл* смеси II и ацетона. Избыток II (200 *мл*) отгоняют с обычной головкой. Продукт р-ции в колбе разлагают разб. HCl, экстрагируют эфиром, высушивают (Na_2SO_4). Эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме с небольшой колонкой, получают 200 *г* I с т. кип. 100—102/1,5 *мм*. Найдено, что чистый I может быть получен непосредственно отгонкой из реакционной среды, без разложения HCl и экстракции эфиром. Полученный продукт кристаллизуется при ∼26°; выход 80%. По второму методу коричный альдегид (475 *г*), изопропилат алюминия (50 *г*), II (700 *мл*) и бензол помещают в круглодонную 5-литровую колбу, соединенную с колонкой и головкой, описанными выше. Р-ру дают сильно дефлегмировать и начинают медленно отбирать смесь ацетона, бензола и II (при 61,5°). В течение 8 час. т-ра возрастает и достигает 69° (т-ра кипения бинарной смеси II и бензола), что указывает на окончание р-ции. Полученный I имеет: т. кип. 100—10/1,5 *мм*, т. пл. 33°; $n^{28}D$ 1,5770 d_4^{30} 1,0390; содержание спирта 99—99,65%.

Т. Рудольфи

17136. **Отдушивание жирных кремов. Янович** (Die «Unterparfümierung» von Fettcremes. Janowitz Herbert C.), Seifen-Oil-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 8, 190 (нем.)

Указано, что каждый крем должен отдушиваться соответствующими душистыми в-вами, иначе может появиться неприятный запах. К крему с большим кол-вом пчелиного воска рекомендуется добавлять толуанский бальзам. Запах ланолина маскируется добавлением к теплой жирной смеси перед эмульгированием 1% терпинеола (считая на ланолин). Для создания запаха розы к жирной смеси перед эмульгированием на 1 *кг* готового крема добавляют 0,5 ч. ванилина, растворенного в тинктуре бензойной смолы. В кремы, содержащие большое кол-во воды, добавляют на 1 *кг* крема 1 *г*

анисового альдегида (анисовый альдегид с 10% коричного альдегида дает так называемый «восточный» оттенок запаха). В кремы, содержащие мало воды, добавляют цикламенальдегид, дающий запах ландыша.
Н. Фрумкина

17137. Отдушки для губных помад. Бертон (Lipstick perfume compounds. Burton D. N.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 12, 1383—1388 (англ.)

Перечислены требования к в-вам, применяющимся в отдушках для губных помад. Указаны душистые в-ва, входящие в эти отдушки. Н. Л.

17138. Структура ядер и ее значение в биологии и косметике. Дюрантон (Les architectures nucléaires et leurs conséquences en biologie et cosmétologie. Duranton B.), Parfum. mod., 1955, **47**, № 46, 69—70 (франц.)

Лекция, прочитанная на конгрессе косметологов в Баден-Бадене (июль 1955 г.), посвященная теории хим. связей. А. Б.

17139. Хлорофилл и его применение в парфюмерии. Ривоаль (La chlorophylle et ses emplois en parfumerie. Rivoal G.), Inds parfum., 1955, **10**, № 12, 493—497; 1956, **11**, № 1, 7—10 (франц).

Краткое описание способов выделения хлорофилла из листьев шпината, крапивы, люцерны. Упоминается о трудностях определения составных частей производных хлорофилла. Рассматривается применение хлорофилла в косметич. кремах и зубных средствах.
Е. Кабошина

17140. Керосин в косметических препаратах. Линдеман (Petroleum in kosmetischen Präparaten. Lindemann Günther), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 5, 242—243 (нем.)

Описано применение очищ. керосина или нефти (Oleum Petrae album rectificatim) (I) в туалетной воде для волос, мазях и тинктурах, предупреждающих отмораживание. Приведена рецептура, где в качестве отдушки рекомендуется цитронелловое масло. Отмечается, что керосин, наряду с гиперемизирующими свойствами, обладает сильным антипаразитарным действием. Применение I не вызывает дерматита. Е. Шепеленкова

17141. Новые вещества в косметической промышленности. Часть VII—X. Янистин (Neue Grundstoffe in der Kosmetik VII—X. Janistyn H.), Parfum und Kosmetik, 1954, **35**, № 3, 78, 80—81; № 6, 214, 216—218; 1955, **36**, № 4, 150, 152—154; № 6, 254—255 (нем.; рез. англ., франц.)

Часть VII. В произ-ве косметич. продуктов применяется новый вид сырья—«синдеты» — активномоющие в-ва (сульфированные спирты алифатич. ряда, алкиларилсульфонаты, продукты конденсации окиси этилена и др.). Они имеют существенные преимущества перед щел. мылами (почти не гидролизуются, мало чувствительны к электролитам), но сильно обезжиривают кожу и волосы и поэтому синдеты вырабатываются (в основном) с добавкой мыла. Указаны недостатки и достоинства крема-шампуня с их применением.

Часть VIII. Описаны новые производные ланолина, улучшающие качество косметич. продуктов: флюилан, амерхол, модулян, производные полиоксиэтилена и ланолина, солан, ланоцерин + алколан, изопропилан, ланамин, ланоген и стеролан. Р. Минкина

Часть IX Указано, что щел., щел.-зем. альгинаты, аминоальгинаты и пропиленгликольальгинаты, выделенные из морских водорослей, пригодны для косметич. препаратов. Na-альгинаты дают с водой коллоидальные, высоковязкие р-ры (в 14 раз более вязкие, чем крахмал, в 37 раз больше, чем гуммиарабик). 1%-ный р-р высоковязкого Na-альгината имеет ту же вязкость, что и 99%-ный глицерин. Соли щел.-зем. альгинатов дают растворимые густые, полутвердые желе. Р-ры альгинатов безвредны, эмульгируются, стабилизируют пенообразование в мылах. В произ-ве зубных паст применяются в качестве диспергирующего и сгущающего средства в кол-ве 0,5—2%. Приведены рецептуры пасты, лосьона и крема, содержащих альгинаты.

Часть X. Рекомендуется применение в различных косметич. препаратах неорганич. эмульгаторов — гидроокиси алюминия $Al_2O_3 \cdot xH_2O \cdot yH_2O$ (Unemal) и коллоидального магниево-алюминиевого силиката (Veegum), служащих стабилизаторами для эмульсии «масло в воде». Н. Близняк

17142. Силиконы в косметике и фармации. Часть 1, 2. Слёйс (Siliconen in cosmetica en farmacie. Sluis K. J. H. van), Chem. courant., 1956, **55**, № 1775, 312—317; № 1176, 330—333 (голл.)

Обзор. Н. Л.

17143. О действии косметической продукции на кожу. Лейдериц (Grundlagen für die Beurteilung der Hautaffinität kosmetischer Erzeugnisse. Leideritz H.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 6, 302—303 (нем.)

Рекомендуется применять в качестве основы в кремах и других средствах по уходу за лицом вместо смеси вазелин-минер. масло смесь ланолин-жир животного происхождения, а также строго соблюдать определенную кон-цию ионов водорода и избегать введения в-в, вызывающих дерматит. Н. Кологривова

17144. Набухание и размягчение волос. Хейлингёттер (Haarquellung und -erweichung. Heilingötter R.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 2, 57—59 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано, что для холодной завивки необходимо совместное применение тиогликолевой к-ты и щел. в-в. Наряду с разрушением дисульфидного мостика цистина при этом происходит расщепление солей в кератине, связанное с набуханием волокон кератина. Чем сильнее набухание, тем быстрее волосы размягчаются. Щел. р-ры способствуют набуханию волокон кератина при 20°. В пределах pH 7—10 набухание незначительно (10—15%). Хорошие результаты дает обработка волос 9%-ным р-ром тиогликолевой к-ты (pH 2), споласкивание смесью бисульфита и сульфита натрия и погружение в р-р моноэтиноламина (pH 10). Приводится графич. зависимость степени разрушения дисульфидных мостиков тиогликолевой к-той от времени.
А. Войцеховская

17145. Влияние гексахлорофена на 92 парфюмерных продукта. Васич (The effect of hexachlorophene on 92 perfumery materials. Vasic V.), Manufact. chemist, 1955, **26**, № 10, 458—459 (англ.)

Испытан на антисептич. и бактерицидное действие гексахлорофен (I) в 92 парфюмерных изделиях, эфирных маслах, мылах, лосьонах и т. д. I вводился в мыла в кол-ве до 2%, в косметич. препараты 0,1—0,5%. Приведены данные испытаний, проведенных через неделю и 6 месяцев. Отмечено, что I не влияет на оттенок запаха парфюмерного материала, но несколько снижает его силу. Влияния на окраску I не оказывает.
Н. Соловьева

17146. Средства против пота и дезодоранты с химической и бактериологической точки зрения. Кларман (Chemical and bacteriological aspects of antiperspirants and deodorants. Klarmann Emil G.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 2, 85-108 (англ.)

Обзор. Библ. 99 назв. Н. Л.

17147 П. Способ получения состава для перманентной завивки волос. Ронк, Хантер (Procédé de préparation d'une composition pour l'ondulation permanente des cheveux. Ronk Samuel Okey, Hunter Louter Richmond). Швейц

пат. 302310, 16. 12. 54 [Chem. Zbl , 1955, **126**, № 29, 6872 (нем.)]

Средством для холодной завивки является эмульсия масла в воде, содержащая смесь 9% минер. масла, 5% ланолина, 6—22% хлорированных парафинов с 26 атомами C и 43% Cl, 6—11% моноолеата сорбита, 12—22% полиалкиленоксида моноолеата сорбита, 18—65% тиогликолята аммония и 8—15% щел. в-ва, эмульгированного в воде. В. Красева

17148 П. Растворы для перманентной завивки (Solutions pour ondulation permanente) [Lab. Scientifiques de Neuilly]. Франц. пат. 1069206, 6.07.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 7, 278 (франц)]

При завивке используют диоксан, триоксан и их смеси для усиления действия водн. р-ров сульфитов, бисульфитов, метабисульфитов и гидросульфитов, Na, K, NH_4, а также органич. оснований этаноламина и морфолина. Е. Кабошина

17149 П. Способ размягчения имеющих форму серусодержащих склеропротеинов, например волос (Verfahren zum Erweichen von geformten, schwefelhaltigen Skleroproteinen, wie z. B. von Haaren) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Швейц. пат. 299538, 16.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5200 (нем.)]

Средство для продолжительной завивки волос состоит из водн. р-ра тиомочивины, который может содержать растворимый в воде органич. р-ритель и смачивающее в-во. Н. Фрумкина

17150 П. Способ приготовления паст, содержащих хлорат калия. Ш е л л е р (Verfahren zur Herstellung von kaliumchlorathaltigen Pasten. S c h e l l e r K a r l H e i n z). Швейц. пат. 299874, 1.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6575 (нем.)]

Для приготовления паст, особенно зубных, смешивают $KClO_3$ (в частности, в виде горячего конц. р-ра) по крайней мере с одним сульфированным в-вом, напр. сульфированными жирными к-тами, соответствующими спиртами или метиламиноэтансульфонатом Na (I) и водой. П р и м е р: 100 *г* $KClO_3$ и 50 *г* продукта конденсации олеиновой к-ты с I растворяют в 600 *мл* горячей воды, прибавляют 550 *г* $CaCO_3$ и после охлаждения обрабатывают пахучими в-вами. Из полученной пасты кристаллы $KClO_3$ не выделяются даже при повторном нагревании. В. Шацкий

17151 П. Производство помад, паст и пудр (Procédé pour préparer des pommades, pates et poudres) [Metall. Ges. A.-G.]. Франц. пат. 1057781, 10. 03. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3505 (нем.)]

Помады, пасты и пудры содержат в качестве капиллярноактивных соединений сложный эфир фосфорной к-ты. Напр., смешивают 80 ч. триэтаноламина, нейтрализованного моноoктиловым эфиром фосфорной к-ты, с 20 ч. шерстяного жира (Adeps lanae). К мазеподобному продукту можно добавить лекарственное средство, болюс, S, инфузорную землю и т. д. Н. Фрумкина

См. также: Изучение перечной мяты 15458. Сравнение двух методов определения цитропеллола-родинола в эф. маслах герани 15961

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

17152. Достижения в области каучука и резины за период с сентября 1954 г. по август 1955 г. К у к, С т р а к а (Engineering developments of rubber September, 1954—August, 1955. C o o k L i l l i a n, S t r a k a L e o r a E.), Mech. Engng, 1956, **78**, № 4, 341—350 (англ.)

Обзор. Синтез полиизопрена, его применение для произ-ва автошин; действие радиации на каучуки и резину; применение СК в шинах и новые конструкции шин, применение каучука в дорожных покрытиях; конструкции и эксплуатация уплотнительных деталей; полиуретаны, графт-полимеры, маслостойкие каучуки, фторзамещ. углеводороды, силиконовые и бутилкаучуки (в частности, бромированный бутилкаучук); наполнители; методы испытаний. Библ. 146 назв. Ю. Дубинкер

17153. Отрасли знания, необходимые химику-резинщику. Д и н с м о р (Specifications for a rubber chemist. D i n s m o r e R a y P.), Rubber World, 1956, **134**, № 1, 57—63, 72 (англ.)

Перечень отраслей науки, с которыми приходится сталкиваться специалистам в области технологии резины и каучука, а также обзор передовых методов исследования и новейшего лабор. оборудования в этих отраслях. В. Кулезнев

17154. Покрытие внутренних поверхностей труб эбонитом из латекса. Р а м с д о н к (Het bekleden van metalen buizen aan de binnenzijde met latex-eboniet. R a a m s d o n k G. W. v.), Ingenieur (Utrecht), 1955, **67**, № 51, Ch. 97—Ch. 99 (голл.; рез. англ.)

Для этой цели применяют эбонитовую латексную смесь, стабилизованную NH_3 и содержащую ZnO и NH_4Cl. Влажная пленка такой смеси немедленно желатинируется при улетучивании NH_3. Путем повторного заполнения трубы латексной смесью и сливания ее избытка на внутренней поверхности трубы откладывается слой эбонита толщиной ~1,5 *мм*. Отсутствие пор проверяется электрич. способом. Ю. Дубинкер

17155. Озонное растрескивание натурального и синтетических каучуков. Г о н (Ozone cracking of natural and synthetic rubbers. G a u g h a n J a m e s E.), Rubber World, 1956, **133**, № 6, 803—808 (англ.)

Обзор работ, проведенных военным ведомством США (в том числе и неопубликованных), по озонному старению и мерам повышения озоностойкости резин. Основной причиной светопогодостарения считается действие O_3. Ведутся работы по применению в шинах неопрена, бутилкаучука, виниловых покрытий. Последние при старении твердеют, пузырятся и обладают плохими динамич. качествами. Обычные противостарители могут ускорять озонное старение. Из противостарителей аминного типа для защиты от O_3 пригодны N,N'-N,N'-ди-втор-бутилбензидин; N,N'-диоктил-*п*-фенилендиамин, ди-*втор*-бутил-*п*-фенилендиамин, менее токсичный N,N'-динонил-*п*-фенилендиамин. Для НК требуется большее кол-во противостарителя, чем для GR-S Хорошие результаты дали тенамин-II и сантофлекс AW. Покрышка с 3 вес. ч. противостарителя и 1 вес. ч. воска не растрескивалась в присутствии O_3 60 дней. Библ. 62 назв. В. Шершнев

17156. Ускоренное озонное старение и установка для испытания. Т е л а м о н (Vieillissement accéléré par l'ozone et appareillage d'essai. T h e l a m o n C., M-me), Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 3, 247—252 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Растянутые образцы резины из различных эластомеров подвергались ускоренному старению в озонной камере простой конструкции, дающей воспроизводимые результаты. Оценка степени старения производилась визуально путем сравнения постаревшего образца со шкалой, составленной из фотографий 10 образцов различной степени растрескивания. Рабочая конц-ия составляла 2,7 *см*^{3} O_3 в *м*^{3} воздуха. Действие защитных веществ было опробовано на резинах из НК, наиболее чувствительных к O_3. Физ. методы защиты оказались неэффективными для растянутых образцов, так как выцветающая на поверхности резины тонкая пленка воска мало эластична и легко растрескивается, что усугубляет действие O_3 в местах трещин. Наиболее эффек-

тивной хим. защитой оказался дибутилдитиокарбамат Ni, но он оказывает вредное действие на тепловое старение резины. Применение его и других ингибиторов озонного старения в кол-вах 2—3% совместно с восками повышает эффективность защиты, так как ингибитор мигрирует на поверхность совместно с воском. Смешение НК с бутилкаучуком не улучшает озонного старения, смеси из 50% НК и 50% неопрена или хайпалона заметно лучше сопротивляются растрескиванию.

Ю. Марголина

17157. **Новости в области полимеризации. Кирмайер** (Actualităţi în domeniul polimerizării. Kirmaier G.), Ind. uşoară, 1956, 3, № 3, 102—106 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор. Библ. 4 назв. Г. М.

17158. **Мыла в производстве синтетического каучука. Друсдау** (Soaps in synthetic rubber. Druesedow Donald), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 4, 41—44 (англ.)

Обзор истории применения мыл в произ-ве СК, а также влияния состава эмульгатора на технологич. свойства полученных полимеров. Библ. 16 назв.

В. Кулезнев

17159. **Бутилкаучук. Мулен** (La caoutchouc butyl. Moulin Maurice M.) Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1955, № 114, 569—599. Ind pétrole, 1956, 24, № 12, 39—41, 43—44 (франц.)

Обзор изготовления, свойств и применения. Новые методы обработки. Перспективы. См. РЖХим, 1955, 47447. Е. В.

17160. **Бутилкаучук. Уокер** (Butyl rubber. Walker J.), Rubber and Plast., Age, 1956, **37**, № 6, 386—388, 391—393; Rubber J., 1956, **131**, № 2, 39—40, 42, 48, 50—52 (англ.)

Способы получения, технологич. свойства бутилкаучука (БК); влияние рецептуры на озоностойкость, термостойкость и электрич. свойства вулканизатов из БК. Различные методы технологии смешения, получение смесей с полиэтиленом, бессерная вулканизация, получение и свойства бромированного БК. Способы повышения сопротивления истиранию вулканизатов шинных смесей из БК и увеличения адгезии к другим резинам, применяемым в шинном произ-ве. Библ. 19 назв. В. Кулезнев

17161. **Свойства и применение силиконового каучука. Брейли** (Properties and applications of silicone rubber. Braley Silas A. Jr), Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № SA-53, 1—5. West. Aviat., 1956, **36**, № 7, 8 (англ.)

Обзор свойств силиконового каучука в сравнении с карбоцепными полимерами, особенно при высоких и низких т-рах эксплуатации, и его применения, исходя из этих особенностей. В частности, отмечено применение для изоляции обмотки статоров моторов, для изготовления уплотнительных прокладок в самолетах, протезов, заменяющих части внутренних органов человеа, и т. д. В. Кулезнев

17162. **Новые виды каучука. Пуч** (Nuevos tipos de caucho. Puig Ignacio S. J.), Goma, 1956, **4**, № 39, 12—15 (исп.)

Обзор свойств 23 новых СК. Д. С.

17163. **Маслостойкие каучуки из 2-метил-5-винилпиридина. Притчард, Опхейм** (Oil-resistant rubbers from 2-methyl-5-vinylpyridine. Pritchard James E., Opheim Milton H.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2242—2245 (англ.)

Филпрен VP(I) — сополимер бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина, реагируя с органич. галоидопроизводными, образует полимерные соли (II) типа («А»), где R — алифатич. или ароматич. радикал, X — галоид или арилсульфоновая группа. II обладают повышенной прочностью и исключительной стойкостью к органич. р-рителям. Изменение физ. свойств I связано с переходом пиридинового N в четырехвалентное состояние. II представляют собой полужидкие гели, мягкие каучуки или твердые смолы, в зависимости от характера исходного I. Наиболее активен — метилйодид (1 час при 25°). Алкилбромиды и хлориды требуют более высоких т-р и длительного времени. Хлориды могут применяться при т-ре вулканизации, если галоид находится в активном состоянии, как в ароматич. α-галоидо-алкилах, эфирах, альдегидах, кетонах, к-тах. При более низких т-рах применяют хлориды или бромиды, активированные аллильной связью — гексахлорциклопентадиен, или двумя карбонильными группами — этилброммалонат. I, идущий на изготовление прокладок, получают эмульсионной полимеризацией бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина (85/15 при 50° за 60 час.), смешивают на вальцах со всеми ингредиентами и 20 вес. ч. бензальхлорида и вулканизуют. Одновременно происходит р-ция I с бензальхлоридом. Объем набухания и потери при экстракцииII в углеводородах и полярных р-рителях за 48 час. при 70° ниже соответствующих величин для бутадиеннитрильных каучуков «паракрила А» и «В» (III) (117% и 195% соответственно). II превосходит III по прочности в набухшем состоянии. Точка стеклования II в отсутствие пластификатора на 10° ниже, чем у III, и мало изменяется после экстракции. По низкотемпературным характеристикам II уступает III при т-рах выше —45°, но превосходит их в пределах от —45° до —70°. Образцы непластифицированного II, подвергавшиеся сжатию в течение 22 час. при —35°, сохраняли восстанавливаемость на 20%. По устойчивости к действию смазочных масел и эфиров фосфорной к-ты II превосходят III. И. Ходжаева

$$X^{-}\;R-\overset{+}{N}C_5H_3-CH\begin{cases}CH_2CH_2CH=CHCH_2-\\CH_2CH=CHCH_2-\end{cases}\quad (А)$$

17164. **Свойства резин из бромированного бутилкаучука Хайкар 2202. Уомак, Какро** (Hycar 2202—general properties and electrical characteristics. Womack Howard G., Kuckro Gerard W.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 7, 768, 769—771 (англ.)

Хайкар 2202 (I) представляет собой бромированный бутилкаучук. Вулканизация I производится S и окислами тяжелых металлов, реагирующими с Br. I вулканизуется в 2—3 раза быстрее, чем бутилкаучук (II). Кинетич. кривая вулканизации I практически не имеет максимума, что исключает опасность перевулканизации. Сопротивление разрыву, относительное удлинение и остаточное сжатие вулканизатов I несколько ниже, чем II, модуль выше. Резины из I обладают весьма высоким сопротивлением старению, в том числе озонному, высокой пробивной прочностью и несколько более низким коэфф. диэлектрич. потерь, чем резины из II; они не уступают последним по морозостойкости, сопротивлению многократному изгибу и воздухонепроницаемости. I легко совмещается с различными эластомерами. При этом сопротивление разрыву вулканизатов таких комбинаций заметно снижается по мере увеличения содержания I, но одновременно резко возрастает их озоностойкость. Из I могут быть приготовлены клеи для склеивания II с НК, GR-S, сталью, латунью и алюминием. Склейка резины из II с вулканизатами других каучуков осуществляется через слой такого клея, содержащего сажу, с последующей вулканизацией под давлением. Для приклейки резины из II к металлам поверхность их очищается пескоструйным аппаратом и полностью обезжиривается. Затем на нее наносится слой резорцинформальдегидной смолы, вулканизуется 30 мин. при 60° и покрывается тонким слоем клея из I; такой же слой наносится на приклеи-

ваемую резиновую смесь из II. После просушки смесь плотно прижимается к клеевому слою на металле и вулканизуется. Рецептура смесей из I аналогична рецептуре смесей из II, но для достижения оптимальных свойств требуются пониженные дозировки ускорителей; присутствие свинцового сурика повышает водостойкость резин из I. Приготовление смесей из I практически не отличается от такового из II, но при введении ингредиентов в закрытых резиносмесителях требуется повышенная осторожность в связи со склонностью к преждевременной вулканизации. Ю. Дубинкер

17165. **Новые тиоколоподобные эластомеры. Кирхоф** (Neue thiokolähnliche Elastomere. Kirchhof F.), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 7, 384—387 (нем.)

Полимеры с общей ф-лой $H—(—S — C_2H_4 — CH_2O — —C_2H_4 — S —)_xH$ (I) (типы LP-2, LP-3, LP-32, LP-33) обладают по сравнению с известными тиоколами многими преимуществами. I в невулканизованном состоянии являются жидкостями и имеют мол. вес и вязкость в *спуазах* соответственно: LP-2 4000, 40 000; LP-3 1000, 700—1200; LP-32 35 000—45 000; LP-33 1000, 1300—1550. Эти величины зависят от x, равного 6—23. Высокоактивные конечные SH-группы обусловливают возможность вулканизации I путем окислительной конденсации по схеме $R — SH + O + HS — R' \rightarrow R — S — S — R'' + H_2O$. I весьма устойчивы к атмосферным воздействиям, а также к действию нейтр. и слабощел. реагентов, запах очень слабый (возможно их применение как дезодорирующих в-в); I можно смешивать со значительными кол-вами активных наполнителей, они совместимы со многими органич. р-рителями (ароматич. и хлорированные углеводороды, эфиры, кетоны, нитропарафины, фенолы и ароматич. альдегиды). Все 4 типа I обладают сходными физ. свойствами: окраска — от светло- до темно-янтарной, уд. в. 1,27, содержание влаги 0,1—0,2%, pH водн. экстракта 6—8, устойчивость при подходящих условиях хранения практически бесконечна. Условия конденсации I могут быть самыми разнообразными (с окисями и перекисями тяжелых металлов, органич. перекисями, n-хинондиоксимом, альдегидами, фенол- и резорцинформальдегидными смолами, новыми эпоксидами, а также ди- и полиаминами), эти компоненты определяют физ.-мех. свойства полимера. Вулканизация (120°) возможна только в тонких слоях вследствие порообразования из-за выделения воды. Тип LP-3 в смесях с эпоксидными смолами в присутствии диаминов (конденсация по схеме $O — CH_2 — CH — R— + HS—R'— —SH + — R — CH — CH_2— O \rightarrow —CH_2—CH(OH) — R— S — R'— S — R —CH_2—CH(OH)—CH_2—$) дает, в зависимости от состава смеси, все промежуточные состояния от эластич. до твердой смолы. I могут применяться для самых различных технич. целей: для склеивания дерева с металлами, тканью, каучуком; как защитные покрытия, пропиточные и уплотнительные материалы и т. д. З. Нудельман

17166. **Краткое описание характеристик и свойств каучуков и резин. Краус** (An outline of the characteristics and properties of rubber. Krause R. A.), Mach. Design., 1956, 28, № 8, 128—132 (англ.)

Краткое описание НК, GR-S и буна S, бутилкаучука, регенерата, неопрена, нитрильного и силиконового каучуков, тиокола, губчатых и пенистых резин; процессов каландрования, шприцевания, формования в открытых и закрытых формах, литья под давлением, получения изделий и покрытий из латекса маканием. Приведены допуски при расчете резиновых деталей, сравнительная стоимость каучуков. В. Шершнев

17167. **Установка для определения воздухопроницаемости вулканизатов. Кондэ, Кубота, Симода** (加硫ゴムの通氣度測定裝置と 2,3 の測定結果について．小出武城，久保田威夫，下田哲雄），日本ゴム協會誌 Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 5, 389—394 (япон.; рез англ.)

Описана конструкция установки и результаты испытания вулканизатов из НК, GR-S и GR-I. Воздухонепроницаемость весьма высока у резин из GR-I и низка у резин из НК. В. Шершнев

17168. **Исследование механизма пластикации каучука. 2. Имото, Кирияма** (ゴムの素練りの機構に關する研究2. 井本稔，桐山茂），日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1954, 27, № 1, 3—16 (япон.)

При механич. пластикации каучука с применением хим. ускорителей в присутствии O_2 пластичность каучука изменяется за счет изменения пространственной структуры и разрыва молекул каучука. Последний может быть механическим или химическим. При пластикации в каучуке протекают следующие хим. р-ции: образование радикалов каучука и отщепление атома H от молекул каучука в результате их взаимодействия с радикалом R (O_2 или пластификатор), присоединение R к радикалам каучука, р-ции молекул каучука с R, вызывающие разрывы молекулярных цепей каучука. Цой Чан дю

17169. **Пластикация каучука при действии сульфиновой кислоты. Фурукава, Нисида** (スルフイン酸によるゴムの可塑化。古川淳二，西田政三），日本ゴム協會誌, Нихонгому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan 1956, 29, № 5, 381—384 (япон., рез. англ.)

Изучалось взаимодействие n-толуолсульфиновой к-ты: $CH_3C_6H_4SO_2H$ с каучуком в р-ре и в массе. Наблюдается пластицирующее действие к-ты на каучук, сильно выраженное в р-ре, а при повышенной т-ре также в массе полимера. Предложен радикальный механизм распада к-ты при пластикации. В. Кулезнев

17170. **Пластикация каучука в латексе. Конте** (Plasticization of rubber in the form of latex. Conté Marc), Rubber Chem. and Technol., 1954, 27, № 1, 271—276 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 31642 В. К.

17171. **Газовая сажа, ее свойства и действие на каучук. Куцуди, Кирицеску** (Negrurile de fum, proprietăţi şi efecte asupra cauciucului. Cuţudi S., Kiriţescu A.), Ind. uşoară, 1956, 3, № 3, 107—113 (рум.; рез. русс., нем.)

Сопротивление разрыву, придаваемое сажей, зависит от ее удельной поверхности. Для определения последней рекомендуется метод адсорбции фенола. Величина адсорбции сажей масла характеризует силу сцепления между частицами сажи. Сцепление между каучуком и сажей зависит от соотношения H : O в последней. Это соотношение наряду с дисперсностью определяет сопротивление резин истиранию. Приведены характеристики румынских саж. Г. Маркус

17172. **Исследование основного карбоната магния. Хагино, Такасима** (鹽基性炭酸マグネシウムに就て。萩野友治，高嶋四郎），日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1955, 28, J qan № 8, 466—479 (япон.; рез. англ.)

Исследовано поведение основного карбоната Mg $[4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O]$ (I) в качестве наполнителя для прозрачной резины и влияние методов и условий получения I на ее свойство. Свойства I в сильной степени зависят от попадания нормального карбоната Mg при получении из средней соли. I хорошего качества получается тогда, когда процесс превращения средней соли в I в водн. р-ре производят при 60°. Прибавление щелочи ускоряет процесс превращения, но избыток

щелочи резко ухудшает качество получаемого продукта. Цой Чан дю

17173. Роль структуры сажи при усилении каучука. Суэйцер (Die Rolle der Rußstruktur im Verstärkungseffekt von Kautschuk. Sweitzer C. W.), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 5, 220, 222, 224, 238 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 37519.

17174. Приготовление фактиса. Новая область применения масла из семян табака и сафлора. Рао, Рагхунатх (Preparation of factice: a new use for tobacco and safflower seed oils. Rao N. V. C., Raghunath D.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (VB — C), 14, № 8, B425 (англ.)

Для изготовления фактиса хлопковое масло можно заменять маслом семян табака или сафлора. Приведены рецепты и режимы изготовления темного и светлого фактиса. С. Кустова

17175. Явления полимеризации в процессе вулканизации. Догадкин Б., Фельдштейн М., Добромыслова А., Шкурина В., Каплунов М., Докл. АН СССР, 1953, 92, № 1, 61—64

17176. Вулканизация диэлектрическим нагревом токами высокой частоты. Шойму (Vulcanizarea prin încălzire dielectrică cu curenţi de înaltă frecvenţă. Soimu A.), Ind. uşoară, 1956, 3, № 3, 114—121 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассмотрены преимущества диэлектрич. нагрева токами высокой частоты смеси при вулканизации (равномерный одновременный нагрев всей массы смеси; бóльшая скорость нагрева, независящая от теплопроводности материала; возможность селективного нагрева отдельных участков материала) и теоретич. основы диэлектрич. нагрева. Приводится анализ расчета мощности генератора, градиента напряжения на электродах, формы и размера электродов. Г. Маркус

17177. Резина для современных средств транспорта.— Требования авиационой промышленности. Бартоломью. Требования автомобильной промышленности. Симпсон. Применение эластомеров типа натурального каучука и GR-S в авиационной и автомобильной промышленности. Аллен. Маслостойкие каучуки удовлетворяют требованиям транспорта. Цвиккер. Бутилкаучук в автомобильной и авиационной промышленности. Эванс. Неопрен и хайпалон удовлетворяют требованиям транспорта. Малколмсон (Rubber meets the challenge of modern transportation. — A challenge from the aircraft industry. Bartholomew E. W. A challenge from the automotive industry. Simpson W. J. The use of natural and GR-S type elastomers in the aircraft and automotive industries. Allen J. J. Oil-resistant rubbers meet the challenge. Zwicker B. M. G. Butyl rubber in the automotive and aircraft industries. Evans H. G. Neoprene and hypalon meet the challenge. Malcolmson R. W.), Rubber Age, 1956, 79, № 1, 83—97 (англ.)

В январе 1956 г. в Акроне состоялась конференция, посвященная требованиям, предъявляемым самолето- и автомобилестроением к резиновой пром-сти,и возможности их удовлетворения. В ряде докладов охарактеризованы свойства и применение НК, бутадиенстирольных каучуков, маслостойких эластомеров, бутилкаучука, неопрена и хайпалона для изготовления шин и разнообразных авто- и авиадеталей, а также технич. и экономич. возможности синтеза и внедрения новых эластомеров. Ю. Дубинкер

17178. Улучшение адгезии резины с латунированной поверхностью. (Предложение Г. С. Рейбштейнас.) Мельниченко Л. И., Сб. рац. предлож. М-во электротехн. пром-сти СССР, 1956, № 6 (64), 26—27

Для резкого снижения брака при обрезинивании латунированных роликов или других деталей последние погружают в 15—17%-ный р-р уксусной к-ты на 1—2 мин. при т-ре ∼ 20°, после чего промывают и сушат. Обрезинивание латунированных литых силуминовых роликов без такой обработки невозможно. Ю. Дубинкер

17179. Последние достижения в применении резиновых обкладок. Рейнолдс (Recent developments in rubber lining. Reynolds R. F.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 6, 195—198, 210 (англ.)

Обзор изготовления обкладок для аппаратов хим. пром-сти (баки, сосуды, трубы и др.); применение эбонита, бутилкаучука, бромированного бутилкаучука, смесей каучука с пластмассами, хайпалона; действие резины на рабочие жидкости и пищевые продукты; диффузия химикалиев через обкладку. В. Шершнев

17180. Применение люминесцентного анализа для контроля резиновых смесей в кабельном производстве. Берман М. Л., Рачкулик В. И., Информ. техн. сб. М-во электротехн. пром-сти СССР, 1956, № 10, 31—37

Вследствие наличия индивидуального цвета и оттенка люминесценции у большинства ингредиентов резиновой смеси оказалось возможным проводить сортовой экспресс-контроль резиновых смесей и ингредиентов, обнаружение неоднородностей распределения последних в смеси, а также контроль смесей на соответствие рецептуре. СК люминесцируют, примерно, одинаково, очевидно, вследствие наличия фенил-β-нафтиламина, этим же, по-видимому, объясняется изменение цвета бутадиенстирольного каучука при термопластикации. Введение красящего пигмента влияет лишь на оттенок люминесценции смесей. В-ва, неразличимые вследствие одинакового свечения (дифенилгуанидин — MgO; сажи: ламповая — печная — газовая; различные производственные смеси), можно различить после некоторой хим. обработки. С помощью люминесцентного анализа можно обнаружить в ингредиентах примесь 0,2—0,3% ZnO и 0,1% фенил-β-нафтиламина. В. Кулезнев

17181 П. Способ получения весьма тонких резиновых изделий из латекса. Окамото (薄膜ゴム袋狀體の剝離方法．岡本忠男), Япон. пат. 2042, 26.03.55

Для получения тонких прозрачных изделий с гладкой поверхностью стеклянную форму макают в каучуковый латекс и сушат. Затем изделие опудривают мелом, поверхность частиц которого покрыта тонким слоем смоляного мыла. Изделие снимают с формы и вулканизуют на вращающейся установке. При этом мыло расплавляется и переходит с поверхности частиц мела на поверхность изделия, образуя на ней тонкий слой. Пудру удаляют центрифугированием. Для изготовления опудривающего порошка 200 *г* мела с размером частиц ∼0,1 μ диспергируют в 10%-ном р-ре мыла. После 2-суточного стояния осадок сушат. Цой Чан дю

17182 П. Получение губчатой резины из каучукового латекса. Нисидзима, Хории (ゴムラテックスより氣泡ゴムを 製造する方法．西島廣藏，堀井惠壽), Япон. пат. 2996, 30.04.55.

Для получения губчатой резины в латекс вводят ZnS (5—30 вес. ч., считая на 100 вес. ч. каучука) и белок (0,6—6 вес. ч.). Перемешивают при продувании воздуха до 4—10-кратного увеличения объема. Затем вводят ингредиенты, включая коагулятор. Смесь вливают в форму. После коагуляции вулканизуют и промывают. Полученный продукт характеризуется высокой упругостью и сжимаемостью (до 50%). Цой Чан дю

17183 П. Водные дисперсии комбинаций бутилкаучука и натурального каучука. Андерсон (Aqueous dispersions of butyl rubbernatural rubber blends.

Anderson Everett V.) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 510690, 8.03.55

Водные дисперсии состоят из части сополимера изоолефина с малым кол-вом диена с сопряженными двойными связями и НК (в частности бутилкаучука и НК) в отношении от 10 : 1 до 1 : 1. НК вулканизован в дисперсии 0,05—5% (на НК) S. В дисперсиях содержится также 3—15 вес. % щел. мыл монокарбоновых к-т с 10—20 атомами C, гликолевых сложных эфиров жирных к-т с 10—20 атомами C, протеинов или коллоидных каолинов. Ю. Дубинкер

17184 П. Получение циклокаучука. Катаяма (環化ゴム製造法. 片山電郎). Япон. пат. 2999 30.04.55

Для получения циклокаучука в р-р каучука в бензине, толуоле, хлорированных углеводородах или скипидаре вводят 3—7% (на каучук) $BiCl_3$. Смесь нагревают при 80—100° при перемешивании. Полученный продукт стоек к действию к-т, щелочи, морской воды и света. Цой Чан дю

17185 П. Концентрированные синтетические латексы. Аппарат для эмульсионной полимеризации. (Synthetic rubber raste latices) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 727601, 6.04.55

Аппарат представляет собой вертикальный цилиндрич. сосуд с водяной рубашкой и откидной крышкой с уплотнительным устройством. Внутри сосуда находится вертикальный вал, жестко связанный в нижней части с диском, имеющим радиальные лопасти; диск расположен горизонтально непосредственно над дном аппарата. Лопасти установлены так, чтобы перемешивать эмульсию при вращении вала, которое осуществляется снаружи шлицованной осью, проходящей через сальник в дне сосуда и входящей в канал вала. После окончания полимеризации крышка откидывается на шарнирах и пастообразный продукт выталкивается из аппарата при поднятии вала с диском. Ю. Дубинкер

17186 П. Вулканизация бутилкаучука и изготовленные из него варочные камеры. Клейтон (Vulcanizing butyl rubber and curing bags made therefrom. Clayton T. A.) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 727953, 13.04.55

Каучук, полученный из изобутилена или этилметилэтилена и бутадиена, изопрена, пиперилена, 1,2-, 1,3-, 1,4- или 2,3-диметилбутадиена или метилбутадиена, вулканизуют диметилолфенолом (I) в кол-ве 0,2—20 ч. на 100 ч. каучука в присутствии 1—10 ч. хлорсульфированного политена при 93—204° в течение 5—180 мин. I могут быть смолоподобны или нет и представляют собой 2,6-диметилол-4-R-фенол, где R — метил, *трет*-бутил, октил, *трет*-октил, додецил, фенол, бензил, α,α-диметил-бензил или циклогексил. При изготовлении варочных камер в каучук можно вводить сажу и в-ва типа стеариновой к-ты. В. Шершнев

17187 П. Органосилоксановые эластомеры, содержащие соединения бора. Дикман (Organosiloxane elastomers containing boron compounds. Dickmann Norbert G.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2721857, 25.10.55

Смесь в основном состоит из органополисилоксана (I) со средней ф-лой звена $R_n\ SiO)_{(4-n):2}$, где R — низший алифатич., моноциклич. арильный, галоидированный моноциклич. арильный или галоидированный низший алифатич. углеводородный радикал, $n = 1{,}99$—2,0 включительно и 0,005—0,090 вес ч. (на 100 ч. I), соединения B — борной к-ты, ее ангидрида или алкилбората. М. Лурье

17188 П. Способ изготовления высокоэластичных изделий из полиизобутилена (Process for the manufacture of polyisobutylene articles of high elesticity) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 737796, 5.10.55

Для получения из полиизобутилена (I) высоко эластичных изделий, напр. фольги, трубок, лент, в I вводят одну или несколько тонко измельченных окисей. Последние получают из летучих галоидных соединений металлов или металлоидов III, VI групп и группы Fe термич. разложением в паровой фазе с помощью окислителей или гидролизующих в-в. Смесь затем формуют и растягивают выше предела эластичности. Применяют окиси Si, Ti, Zr, Al и Fe. Полученные изделия можно затем обработать водоотталкивающими агентами, такими, как толилендиизоцианат. К смеси можно также прибавить красители и наполнители. Получаемые продукты применяют для оболочек кабелей. М. Лурье

17189 П. Эластическая смесь из синтетического каучука и способ ее изготовления. Браун (Elastic synthetic rubber composition and method of making same. Brown Harold P.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2724707, 22.11.55

Пластический полимер алифатич. диена с сопряженными двойными связями и 4—9 атомами C, содержащий 0,001—0,3 (на 100 вес. ч. полимера) хим. вес. эквивалентов связанных карбоксильных групп смешивают с окисью поливалентного металла, в кол-ве, химически эквивалентном $\geqslant 0{,}5$ связанных карбоксильных групп. Пластич. смесь нагревают при 52—204° до образования соли между окисью металла и карбоксильными группами и до превращения смеси в эластич. полимерный металлокарбоксилат. М. Лурье

17190 П. Приготовление раствора синтетического каучука. Симосато, Окума (合成ゴム溶液製造法. 下里錠次. 大隈基夫), [日本ゴム株式會社, Nihon Gomu Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 1243, 24.02.55

Вулканизат или регенерат бутилкаучука смешивают на вальцах или в смесителе в течение $\geqslant 30$ мин. с $\leqslant 40\%$ (считая на каучук) углеводорода (твердый или жидкий парафин, веретенное масло, нафталин, метилнафталин или др.); смесь растворяют в бензине, керосине или хлорированных углеводородах. Р-р применяют в качестве резинового клея. Цой Чан дю

17191 П. Резиновые смеси, содержащие в качестве наполнителя кремнезем и окислы щелочных металлов. Фойгт, Андрих (Rubber compositions containing a silica and alkali metal oxide filler. Voigt Adolf, Andrich Kurt) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Пат. США 2732360, 24.01 56

В качестве наполнителя для НК и силиконового каучука применяют на 100 вес. ч. каучука 30—60 вес. ч. осажденного кремнезема, содержащего 2—20% воды и 1—10% окиси щел. металла. Кремнезем получают осаждением в щел. среде с последующей промывкой разб. к-той до содержания окислов щел. металлов 1—10%. Пример: (в вес. ч.) НК 100, кремнезем 40; сосновая смола 4, стеариновая к-та 1,5; ZnO 4,94; ускоритель (средней активности) 2,7; S 4,1. Т-ра вулканизации 134°. Сопротивление разрыву $\geqslant 240$ *кГ/см²*. В. Шершнев

17192 П. Способы вулканизации каучука (Methods of vulcanizing rubber) [General Electric Co.]. Англ. пат. 734390, 27.07.55

При изготовлении тонкостенных резиновых изоляционных изделий вулканизующую группу вводят вместе с коагулированным синтетич. латексом (СЛ) или дисперсией. СЛ может содержать полимер изопрена, хлоропрена, изобутилена, сополимер бутадиена со стиролом, акрилнитрилом, изопреном или изобутиленом, основная смесь состоит из этих же полимеров или НК. Коагулюм до введения в основную смесь промывают для удаления в-в, ухудшающих электроизоляционные свойства изделий, и для получения агломератов требуемого размера. Промывку лучше вести

разбавлением СЛ в несколько раз водой или на вибрационном сите. В. Шершнев

17193 П. Композиция из натурального каучука и синтетической смолы. Н а м и к и (天然ゴム・合成樹脂コンパウンド. 並木敏雄), Япон. пат. 7885. 29.11.54

Применение алкилпиридинхлорида, хлорида четвертичного аммония, хлорида четвертичного фосфония или хлорида четвертичного сульфония позволяет создать композицию из винилхлорида (38,1% от всей композиции) и НК (22,9%). 20%-ный р-р этой композиции в смешанном р-рителе (равные объемы бзл. и метилэтилкетона) применяют для склеивания резин или тканей с поливинилхлоридом. Для получения композиции смешением на вальцах при 135—140° отдельно приготовляют винилхлоридную смесь (в вес. ч.): винилхлорид 200, пластификатор 100, стеарат Pb 10; основная углекислая соль Pb 5, затем прибавляют алкилпиридинхлорид 10 вес. ч. и резиновую смесь (в вес. ч.): НК 60, S 1,44, противостаритель 0,6, ускоритель 0,74, ZnO 4,2, наполнитель 31,82. Вулканизат этой композиции (148°, 25 мин.) имеет сопротивление разрыву 63 *кГ/см²*, относительное удлинение 155%, уд. в. 1,21, твердость 75, набухание в бензине незначительно, пробивное напряжение 2,225 *кв*/1,45 *мм*. Цой Чан дю

17194 П. Способы смешения каучука. С и м м о н с (Methods of compounding rubber. S i m m o n s D a v i d N.) [Dunlop Tire & Rubber Goods Co. Ltd.]. Канад. пат. 518033, 1.11.55

Для получения вулканизующейся смеси, содержащей каучук и смолоподобный продукт конденсации альдегида, этот термореактивный продукт диспергируют в углеводородном каучуке, дисперсию механически обрабатывают, причем продукт конденсации отвердевает при соответствующей т-ре в надлежащее время или же смесь обрабатывают при т-ре ниже т-ры отверждения смолы. В каучуке можно сначала диспергировать отверждающий агент, отщепляющий CH_2, смола твердеет при взаимодействии с этим в-вом, после чего смесь механически обрабатывают при т-ре затвердевания смолы. М. Лурье

17195 П. Способ предохранения от воспламенения резино-тканевых транспортерных лент и приводных ремней. П р а н т е (Verfahren zur Aufhebung der Entflammbarkeit von Kautschuk-Gewebe-Förderbändern bzw.-Treibriemen. P r a n t e H e l m u t) [Continental Gummi-Werke A. G.]. Пат. ФРГ 937916, 19.01.56

Резиновая полихлоропреновая смесь содержит, наряду с обычно применяемыми аммонийными солями, окисями или сульфидами As, Sb или хлоридами Sb, Zn или вместо них органич. титанаты жирного, циклич. или изоциклич. ряда, при этом Н в этих соединениях частично или полностью замещен другими элементами, напр., галоидом. Преимущественно прибавляют 5—10 вес.% (на полимер) бутилтитаната с содержанием Ti ⩾24%. М. Лурье

17196 П. Вулканизация каучука. К а в а о к а (加硫ゴムの製造法。豊岡河), Япон. пат. 2788, 25.04.55

Применение ускорителей вулканизации (0,6% на каучук) — солей меркаптобензотиазола с моноциклогексиламином или дициклогексиламином позволяет сократить время вулканизации (~10 мин.), не снижая физ.-мех. свойств вулканизатов. Эти соли получают прибавлением к циклогексиламину при перемешивании равного кол-ва меркаптобензотиазола. Цой Чан дю

17197 П. Ускорители вулканизации каучука (Rubber vulcanization accelerators) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 730518, 25.05.55

Ускорителями вулканизации бутил- и бутадиенстирольного каучука служат 2-сульфонамиды тиазола ф-лы (I), где n=1 или 2, R и R′ — Н или алкил, R″, если n = 1,6-членная гетероалициклич. группа с атомом N в цикле, связанным непосредственно с атомом S, или группа N — HY, где Y — алкил, циклоалкил или аралкил; если n =2, R″ — 6-членная гетероалициклич. группа с 2 атомами N в цикле, каждый из них непосредственно связан с атомом S или с группой N — HYNH, где Y — алкилен. М. Лурье

[R′OCO—C(—S—)=C(R)—N=C—S—]$_n$ R″ I

17198 П. Усовершенствованный антиоксидант, способ его получения и применения. С п а к т (Composition antioxydante perfectionnée, son procédé de préparation et ses applications. S p a c h t R o n a l d B.) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1096259, 17.06.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 5, 976 (франц.)].

Резиновая смесь содержит в качестве антиоксиданта или противостарителя третичный алкилфенол, полученный взаимодействием 1 моля фенола с ⩾1 молем такого олефина, как третичный октен или нонен. Получающийся в первой стадии р-ции алкильный продукт приводят во взаимодействие с ⩾1 молем другого олефина, такого, как изобутилен или третичный пентен. Обще кол-во использованных олефинов ⩾3 молей на моль фенола. М. Лурье

17199 П. Вулканизационные пресс-формы. У о л л е с (Vulcanizing mold. W a l l a c e A r c h i b a l d L.). Пат. США 2728942, 3.01.56

В пресс-форме (ПФ) для непрерывной вулканизации резины по меньшей мере одну половину изготовляют из гибкого материала, напр., из пружинной стали. Одна или обе гибкие половины ПФ имеют профили внутренних поверхностей, отличающиеся от профиля наружной поверхности готового изделия. В процессе вулканизации заготовка из резиновой смеси зажимается между обеими половинами ПФ, которая проходит между роликами спец. профиля. При этом края половин ПФ плотно прижимаются один к другому, а сами половины деформируются так, что их внутренняя поверхность приобретает форму поверхности изделия. После прохождения между роликами половины ПФ удерживаются вместе с помощью зажимов. Размеры сечения закрытой ПФ подобраны так, что изделие во время вулканизации находится под достаточным давлением. ПФ предназначены для вулканизации таких изделий, как рукава, ремни, профилированные шнуры и т. п. Ю. Дубинкер

17200 П. Материалы для автоматического заклеивания проколов камер и способ их изготовления. П а п а д о п у л о с (Procédé de fabrication et produits pour assurer l'obturation automatique des perforations de chambres à air. P a p a d o p o u l o s N.) Франц. пат. 1057585, 9.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5188 (нем.)]

Смешивают (в *кг*) ~1,32 слюды, 0,57 пробковой муки, 0,67 каучукового порошка, 0,53 S, 0,1 талька, 0,15 трагантовой смолы, 0,25 триоксиметилена, к полученному порошку прибавляют 12 *л* воды. На шину 185×400 требуется 840 *г* всей смеси. М. Лурье

17201 П. Воздухонепроницаемые резиновые изделия. Коннелл, Фишер, (Pneumatic rubbery article. C o n n e l l B a l f o u r J., F i s h e r W a l d E.) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 516946, 27.09.55

Ряд резиновых или резино-тканевых слоев дублируют встык или внахлестку с последующей вулканизацией. Смесь состоит (в вес. ч.) из НК 60—90 и сополимера 40—10 и вулканизующего агента. Сополимер получают

при сополимеризации 80—99,5 вес. ч. изоолефина с 4—7 атомами C и 20—0,5 вес. ч. диолефина с сопряженными связями с 4—8 атомами C. Слои изготовляют из смесей с одинаковым или различным содержанием сополимера и в последнем случае располагают в порядке возрастания его содержания от слоя к слою так, что оно достигает максимальной величины во внутреннем слое. Способ применим для изготовления бескамерных шин. Ю. Дубинкер

17202 П. Способ изготовления уплотнительных деталей. **Шнейдер** (Method of making closure liners by shaping and curing a web of curable composition. Schneider Julius L.) [Continental Can Co., Inc.]. Канад. пат. 512022, 19.04.55

Детали формуют из листа вулканизующегося материала так, что все они остаются соединенными между собой тонким слоем этого материала. Частичная или полная вулканизация деталей могут производиться в процессе формования или после его окончания. Отделение готовых деталей от тонкого соединительного слоя производят вырубкой или иным способом. Таким образом могут изготовляться кольцеобразные детали с тонкой центральной частью, которые запрессовывают в колпачки одновременно с удалением соединительного слоя. Возможна также выборочная приклейка сплошных деталей к колпачкам после вырубки; в этом случае формование производят так, чтобы детали располагались с одной стороны соединительного слоя, а другая сторона его была гладкой. Непрерывное формование кольцевых деталей с тонкой средней частью осуществляют путем прокатки листа вулканизующегося материала между фасонными валками так, что нижняя поверхность заготовки остается плоской. Вулканизация производится при движении заготовки через обогреваемую камеру. Крепление смазанных клеем колпачков к вырубленным деталям производится автоматически. Ю. Дубинкер

17203 П. Способ изготовления ячеистых изделий. **Карпантье** (Process for making cellular structural rubber bodies. Carpentier Pascal J.), Канад. пат. 515954, 23.08.55

Резиновую смесь, содержащую в-во, выделяющее инертный газ и агенты вулканизации, нагревают в форме под давлением до т-ры газообразования и вулканизации; быстрое увеличение объема смеси до ~10%, контролируемое соответствующим снижением внешнего давления, приводит к образованию ячеек в виде многогранников; дальнейшее нагревание для вулканизации осуществляют под давлением, достаточным для сохранения объема изделия и формы ячеек. Резиновая смесь может быть предварительно охлаждена и свулканизована без давления или под давлением. Ю. Марголина

17204 П. Деструктированные эластомеры (Degraded elastomers) [Permacel Tape Corp.]. Австрал. пат. 166331, 5.01.56

В качестве грунтовки, при изготовлении клейких листов и лент, применяют смесь 1—6 вес. ч. деструктированного НК или СК и 1 вес. ч. одного или нескольких соединений с ф-лой $R'C{=}CR''(CO)O(CO)$ или $HOOCC(R'){=}C(R'')COOH$, где R' и R''—Cl, H, алкилы или арилалкилы, имеющие ⩽ 8 атомов C. В. Кулезнев

17205 П. Однородные продукты на основе каучука и пробки и способ их изготовления. **Мартиняк** (Produits homogénes à base de liége et de caoutchouc et procédé de fabrication de ces produits. Martyniak D.). Франц. пат. 1076634, 28.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7347 (нем.)]

Приготовляют р-р (в *л*) из 50 трихлорэтилена, 10 трихлорэтана, 20 CCl_4, 20 керосина и 2,5 *кг* каучука; после 2 суток хранения в р-р вводят при перемешивании 1,5 *кг* S, затем в р-р вводят жженную известь (1,5 *кг*) или ее смешивают с пробковой крошкой для удаления влаги и, наконец, прибавляют 12 *кг* пробковой крошки в 5 *л* р-ра. Обработанную таким образом пробковую массу можно смешивать с каучуком. Смесь применяют для обкладочных плит или матов. М. Лурье

17206 П. Способ получения оттисков на поверхности резины. **Грей, Хогг, Эванс** (Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen mit einer Oberfläche aus Kautschuk. Gray Thomas Edward Horace, Hogg Wilfried Henry, Evaus Thomas Ralph). [Dunlop Rubber Co.]. Пат. ФРГ 918930, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3268 (нем.)]

Для получения оттисков на поверхности резиновых предметов с помощью печатной формы из смеси окрашенного бутадиенакрилнитрильного сополимера с поливинилхлоридом и р-рителя материала поверхности резины и формы, поверхность резины перед печатанием галоидируют р-ром галоида в летучем р-рителе и печатают в присутствии р-рителя галоидированного каучука и поливиниловой смеси. М. Лурье

См. также: Профессиональная вредность в произ-ве каучука 18012. Пропитка кожи 17824. Хлоркаучук 17373. Циклокаучук 17855. Нитрильный каучук 15588, 15589. Крепление силиконового каучука 17283. Полиизобутилен 15580, 15581. Полиизоцианаты 17220. Хайпалон 17342. Сорбция растворителя каучуками 14959. Реологич. св-ва 15587. Пластификатор, получение 17284. Белая сажа 15788. Применение лигнина 17299. Тиурам, получение 16825. Пористый материал 17305. Изготовление ракеток для настольного тенниса 17307. Идентификация ускорителей и противостарителей 15684

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

17207. Пластмассы для химических заводов. **Мейджер** (Plastics materials for chemical plant. Majer J. R.), Chem. Age, 1955, **73**, № 1889, 644—648 (англ.)

Даны примеры использования пластмасс (фенолформальдегидные и фурановые смолы с асбестовым наполнителем, предварительно обработанным к-той, стеклопластики на основе полиэфирных смол, поливинилхлорид, поливинилидендихлорид, полиэтилен) для изготовления оборудования хим. з-дов (емкостей, цистерн, трубопроводов и др.) С. Перлин

17208. Методы исследования пластмасс. **Хасимото, Акимото** (プラスチックス の鑑識法について. 橋元周三郎， 秋元康司），日本ゴム協會誌， Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, **29**, № 3, 185—194 (япон.)

Обзор различных методов колич. и качеств. анализа пластмасс, а также некоторых способов их исследования. Библ. 54 назв. В. Иоффе

17209. Свойства и испытания пластмасс. Часть 1. **Ливер, Рис** (The properties and testing of plastics materials. Part 1. Lever A. E., Rhys J.), Plastics, 1955, **20**, № 212, 91—92 (англ.)

Приведен перечень показателей пластмасс, определяемых для электроизоляционных изделий и для изделий, применяемых в авиационной пром-сти. Описаны методы испытания прессовочных свойств пластмасс, кондиционирования образцов перед их испытанием, организации техконтроля пластмасс и методы определения динамич. показателей пластиков. Л. Песин

17210. Окислительное старение пленок полиэтилена. **Бигс, Хокинс** (Vieillissement du polyetl ylene

par oxydation. Biggs B. S., Hawkins W. L.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 10, 55—58 (франц.)

Приведен обзор работ по старению полиэтилена (I), из которого следует, что термич. окисление I (как и восков и парафинов) представляет собой автокаталитич. процесс, подавляемый добавлением антиоксидантов (напр., дифенил-*n*-фенилендиамина). Антиоксиданты мало эффективны против фотоокисления, напротив пигменты, в частности сажа весьма тонкого измельчения, при добавке в кол-ве 1—2% повышают срок службы пленок I в 30 и более раз. Указано, что после 9 лет экспозиции в субтропич. условиях (Флорида) пленки I с 1% сажи оказались в хорошем состоянии. Библ. 30 назв. Л. Песин

17211. Полимеры этилена и фторэтилена. — (Ethylene and fluoroethylene polymers.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 110, 113—116 (англ.)

Обзор новейших достижений в области произ-ва, переработки и применения полиэтилена, политрифторхлорэтилена и политетрафторэтилена. Библ. 26 назв. Л. Песин

7212. Политетрафторэтилен. — (Tetrafluoroethylene.) Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 521—526 (англ.)

Обзор свойств пресспорошка политетрафторэтилена (I), приемов переработки, методов таблетирования и спекания, конструкций пресс-форм, прессования труб, стержней, листов, методов отжига и использования переработанного материала. Даны токсикологич. свойства I. Библ. 8 назв. Л. Песин

17213. Влияние стабилизаторов на электрическое сопротивление в постоянном токе композиций на основе поливинилхлорида. Ямада, Коно, Курахаси (PVC コンパウンドの直流絶緣抵抗に及ぼす安定劑の影響. 山田昌男，河野正隆，倉橋紀元），日本ゴム協會誌，Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1954, **27**, № 9, 566—572, 614 (япон.; рез. англ.)

Исследовано влияние некоторых стабилизаторов на сопротивление постоянному току (ρ) поливинилхлоридных пластикатов (I), при этом найдено, что неорганич. соединения Pb, такие, как $Pb(OH)_2 \cdot mPbCO_3$, $PbSiO_3 \cdot Pb(OH)_2$, повышают ρ пластификаторов (*н*-диоктилфталат, диэтилгексилфталат, трикрезилфосфат), а органич. соли (стеарат и рицинолеат свинца) снижают ρ диэтилгексилфталата. Это явление хорошо объясняется, если принять во внимание, что первая группа стабилизаторов абсорбирует ионы, а вторая группа образует проводящие ионы. Все испытанные стабилизаторы увеличивают электрич. сопротивление I. А. Лукомская

17214. Перфорированная пленка.—(Perforating film.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 427 (англ.)

Обзор методов получения перфорированной (проницаемой для воздуха и влаги) пленки на основе поливинилхлорида и ее свойств. Л. Песин

17215. Разработка полимеризующихся композиций со стабильной окраской для зубопротезных работ. Мак-Лейн (Die Entwicklung der selbstpolymerisierenden Kunststoffe als Füllungsmaterialien in Bezug auf ihre Farbbestandigkeit und ihren Randschluß. McLean J), Österr. Z., 1954, **51**, № 12, 620—625 (нем.)

Приводится рецептура быстро полимеризующихся композиций для зубопротезных работ, в которых в качестве активаторов полимеризации применяют *n*-толуолсульфиновую к-ту, не вызывающую изменения окраски материала. Л. Песин

17216. Полиэфиры, развитие и их будущность.—(Polyesters, ontwikkeling, toekomst.—), Chem. courant, 1955, **54**, № 1739, 70—72, 75 (голл.)

Краткий обзор. Л. П.

17217. Полиэфирная пленка.—(Polyester film.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 430 (англ.)

Обзор основных типов полиэтиленгликольтерефталатной пленки майлар, выпускаемой пром-стью, их свойств и применения. Библ. 4 назв. Л. Песин

17218. Фенопласты. Сюпрен (Les phènoplastes. Suprin M.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 4, 28, 31 (франц.)

Приведен обзор развития произ-ва фенопластов (I) во Франции за период 1938—1954 гг. (выпуск I вырос в 3,5 раза), и рассмотрен ассортимент основных видов прессовочных I, фенольных смол и лаков на их основе. Отмечено, что в группу изготовляемых спец. фенольных пресс-материалов входят резорциновые пресс-порошки, дифенилолпропановые пресс-порошки (для изделий светлых ресцветок); в ассортимент фенольных смол входят фенольно-фурфурольные смолы, предназначаемые для изготовления гибких изделий. Л. Песин

17219. Применение пластмасс для изготовления деталей машин. Фенопласты. Мацубара (機械の分野に進出するプラスチックス。第4回, 最終答. ベークライトを中心に. 松原清），プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 5, 34—39; № 6, 41—43 (япон.)

Обзор физ.-мех. свойств фенопластов и их применение для изготовления деталей машин. Описаны механич. свойства шестерен, осей и подшипников, изготовленных из слоистых пластмасс на основе фенольных смол. Библ. 29 назв. В. Иоффе

17220. Полиизоцианаты.—(Isocyanate.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 609—610 (англ.)

Обзор методов получения эластомерных и жестких пенопластов на основе полиизоцианатов и их свойств. Библ. 5 назв. Л. Песин

17221. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные с 1,2-эпоксисмолами. Аври, Хорнинг, Невилль (Résines phénol-formaldéhyde modifiées aux 1,2 epoxy. Havris T. G., Horning H., Neville H. A.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 10, 52—54 (франц.)

Установлено, что при взаимодействии резолов (I) с эпоксисмолами (II) макромолекулы II присоединяются к наиболее сильно ионизированным группам I. Эта р-ция катализируется основаниями и приводит к превращению фенольных групп I в простые эфиры, что понижает термореактивность смолы. После полного завершения р-ции образуются стабильные гидроксилсодержащие продукты, эфиризация которых органич. к-тами позволяет получить в-ва, пригодные для пластификации высокополимеров. Л. Песин

17222. Классификация производимых за границей стабилизаторов для поливинилхлорида. Такасава (外國製 PVC 用安定劑分類表. 高澤茂治），日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan., 1956, **29**, № 2, 109—122 (япон.)

17223. Пластмассы холодного прессования.—(Cold molded organic plastics.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 81 (англ.)

Обзор методов получения, свойств и переработки в изделия пластмасс холодного прессования с битумным и фенольным связующим, а также применение изделий. Библ. 3 назв. Л. Песин

17224. Обзор методов переработки ненасыщенных полиэфирных смол. Кур (Überblick über die Verarbeitungsverfahren ungesättigter Polyesterharze. Kuhr Eugen), Kunststoffe, 1954, **44**, № 12, 607—611 (нем.)

Обзор методов произ-ва: простое литье; формование материалов на основе волокнистых матов или тканей; контактное формование под вакуумом и под давлением с применением эластичных мешков или покрывал; формование с подсосом смолы вакуумом (метод Марко); прессование в металлич. формах и изготовление заго-

товок из штапельного волокна для последующего прессования; центробежное формование труб. Е. Хургин

17225. Формование термопластичных материалов под вакуумом. Эскалес (Vakuum-Verformung thermoplastischer Kunststoffe. Escales Erich), Kunststoffe, 1954, **44,** № 12, 562—568 (нем.)

Описаны способы формования под вакуумом: с применением негативной формы (матрицы) и позитивной формы (пуансона). В последнем случае перед воздействием вакуума производится частичная вытяжка нагретого материала самим пуансоном; это обеспечивает лучшее распределение материала, более высокую равномерность по толщине, но связано с несколько большим кол-вом отходов. Даны указания насчет мест расположения отверстий для отсоса воздуха, размеров отверстий (не больше половины толщины формуемого листа), радиусов скруглений и уклонов стенок формы (не менее 5%). Описан процесс формования, приведены достоинства и недостатки метода формования под вакуумом в сравнении с литьем под давлением термопластичных материалов. Е. Хургин

17226. Слоистые пластики, трубы, пресс-материалы. Кардош (Rétegelt lemezek és csövek. Présanyagok. Kardos György,) Elektrotechnika, 1955, **48,** № 3, 103—104 (венг.)

Краткий обзор методов получения, свойств и применения слоистых плит и труб из бумаги, пропитанной фенолформальдегидной, крезолформальдегидной или анилинофенолформальдегидной смолами, а также пресс-материала на основе эмульсионной фенолформальдегидной смолы резольного типа и обрезков ткани. Л. Песин

17227. Некоторые вопросы производства слоистых пластиков. Стефанов В. С., Тр. Всес. заочн. энерг.-ин-та, 1955, № 6, 132—142

Рассмотрены пути повышения производительности при изготовлении слоистых пластиков (гетинакс, текстолит) в направлении: разработки быстро полимеризующихся смол, не требующих применения р-рителя; сокращения времени прессования изделий; применения утолщенных основ; сокращения цикла прессования; повышения т-ры теплоносителя. С. Иофе

17228. Приспособления из стеклопластиков для сварочных работ. Гордон (How and where to use plastic fixtures. Gordon G. R.), Iron Age, 1955, **175,** № 26, 62—64 (англ.)

Описаны преимущества сварочных приспособлений, изготовленных из стеклопластиков (I), области их применения (при газовой, точечной и шовной сварке и при механич. обработке металлов). Приведены примеры применения креплений из I при сварке различных деталей и конструкций. Опыт показал, что имеется некоторая опасность загорания креплений из I при непосредственном их соприкосновении с факелом сварочного пламени; хотя I не поддерживают горения, но они обугливаются при этом. С. Иофе

17229. Ионообмен. 1. Теория, материалы, техника. Хатчен (Ion exchange. I. Theory, materials, new techniques. Hutcheon J. M.), Chem. and Process Engng, 1954, **35,** № 12, 379—383 (англ.)

Обзор, рассматривающий теорию ионообменных процессов (состояние равновесия процесса, нестехиометрич. адсорбция, кинетика процесса и основы проектирования колонны), получение и свойства ионообменных материалов (из бурого и каменного угля и из различных синтетич. смол, мембраны из ионообменных смол), технику ионообмена, в том числе неводн. ионообмен и непрерывный ионообменный процесс. Библ. 60 назв. С. Шишкин

17230. Смолы с внутрикомплексным строением. Хейл (Chelating resins. Hale D. K.), Research, 1956, **9,** № 3, 104—108 (англ.)

Обзор получения, свойств и применения катионообменных смол, с внутрикомплексным строением. Эти смолы отличаются высокой избирательной способностью по отношению к ионам отдельных металлов. Библ. 19 назв. С. Шишкин

17231. О влагостойкости клеев для древесины. Кюх (Über die Feuchtbindefestigkeit von Holzleimen. Küch W.), Holz Roh- und Werkstoff, 1954, **12,** № 11, 434—442 (нем.)

В результате испытания прочности клеевых швов из казеиновой композиции, водн. дисперсии поливинилацетата и термореактивных смол (мочевино-, меламино-, фенол- и резорциноформальдегидных), подвергнутых воздействию воздуха, насыщ. влажностью, установлено преимущество в этих условиях термореактивных клеев над термопластичными. Прочность термореактивных клеевых швов во влажной атмосфере выше, чем в сухой, в течение продолжительного времени и понижается только через очень длительный срок, вследствие разрушения древесины, в частности, от действия плесени. Найдено, что прочность клеевых швов из мочевиноформальдегидной смолы холодного отверждения с предварительно нанесенным отвердителем на склеиваемую поверхность во влажной атмосфере меньше, чем швов горячего отверждения из той же смолы. Л. Песин

17232. Соединение с помощью клеев. Тилш (Adhesive bonding. Thielsch Helmut), Mater. and Methods, 1954, **40,** № 5, 113—128 (англ.)

Приведена характеристика современных клеев: термопластичные клеи (на основе поливинилацетата, поливинилового спирта, акрилатов, нитроцеллюлозы, битумов и масляно-смоляных композиций), термореактивные клеи (на основе фенольных, резорциновых, эпоксидных, мочевинных, меламиновых и полиэфирных смол), эластомерные (на основе СК и НК и совмещенные клеи (фенол-поливинилформальные- поливинилацетальные и- поливинилбутиральные, фенолполиамидные, фенолнеопреновые). Описаны методы соединения различных материалов с помощью клеев, и даны рекомендации по подбору клеев в зависимости от соединяемых материалов и условий склейки. Л. Песин

17233. Эфиры канифоли для клеев и липких лент. Хадерт (Kolophoniumester für Klebstoffe und Selbstklebebänder. Hadert Hans), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81,** № 2, 41—43 (нем., рез. англ., франц., исп.)

Эфиры канифоли (I): метиловый — «абалин», гидрированный метиловый «герколин», диэтиленгликолевый «флексалин», пентаэритритовый «пенталин», частично гидрированные эфиры I с $\approx 17\%$ неизмененной I «стайбелит» применяются в произ-ве клеев и липких лент, включая медицинские пластыри. Рассмотрены свойства и совместимость I с различными полимерными материалами. И. Рез

17234 Способ приготовления клея (для стекла) и техника его применения для склейки электролизера в приборе для электрофореза. Данчиу (Reţeta de preparare a unui adeziv sticlă/sticlă şi tehnica lui de aplicare la lipirea celulelor de electroforeză. Danciu E.), Studii şi cercetări fiz., 1954, **5,** № 1—2, 164—166 (рум.)

Для склейки электролизной ячейки прибора для электрофореза предложено применять 10%-ный р-р смеси поливинилацетатов со средним мол. в. 100 000 и 20 000 в мономерном винилацетате, в который вводят 1—2% перекиси бензоила и полимеризуют после нанесения при постепенном подъеме т-ры от 50 до 75°. Л. Песин

17235. Новый обувной клей на основе полиамидных смол. Петров Г. С., Власова К. Н., Родивилова Л. А., Шейдина Т. З., Завельгельский Л. М., Легкая пром-сть, 1955, № 8, 31—33

Разработан и испытан в полупроизводственных условиях метилолполиамидный клей ПФЭ-2/10 с отвердителем для скрепления обувных деталей. Приведены его преимущества (высокие адгезионные свойства ко всем видам подошвенных полуфабрикатов; достаточная водостойкость; р-ритель спирт, а не этилацетат; термостоек; не требует прогрева обуви перед склейкой и др.).
Н. Левкина

17236. Новые пластические электроизолирующие материалы. Гершенгорн А. И., Энергет. бюл., 1956, № 3, 30—31

Кратко описаны свойства пластич. материалов (политетрафторэтилена, эпоксидных смол, терилена, найлона, поливинилхлорида, пластмасс на основе целлюлозы, алкидных смол, полистирола, полиметакрилата, полиэтилена, облученного полиэтилена) и области их применения.
Н. Левкина

17237. Технический полиэтилен для проводов и кабелей. Берро, Льюис (Engineering polyethylene for wire and cable. Burrough E. J., Lewis E. E.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 5, 557—558, 595 (англ.)

Полиэтилен применяется для электрич. изоляции проводов и кабелей и для защитных кабельных оболочек. Его молекулы могут быть очень разветвленными, в виде «длинных цепей» и в виде «коротких». С увеличением первого типа разветвления затрудняется шприцевание полимера. С уменьшением разветвления второго типа повышается кристалличность, что ведет к улучшению таких показателей как предел текучести, жесткость, деформация при нагреве, т-ра плавления. Хорошие свойства в качестве материала для изоляции кабелей показал обладающий высокой кристалличностью и повышенным мол. весом «Алатон—3», который устойчив к растрескиванию под действием р-рителей. В настоящее время разработан продукт, обладающий такими же ценными свойствами, но более легко поддающийся шприцеванию. Для тепловой стабилизации полиэтилена пригодны антиокислители, подобные применяемым в резиновой пром-сти. Очень активным стабилизатором против действия света является газовая сажа, адсорбирующая УФ-лучи. Ввиду того, что сажа снижает диэлектрич. свойства, она применяется не для электроизоляции кабелей, а для кабельных оболочек. Для электроизоляции проводов в последнее время начал применяться полиэтиленовый пенопласт.
С. Шишкин

17238. Причина износа пресс-форм. Ландалл (What causes mold erosion? Landall A. P.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1, 131—132, 137—138 (англ.)

Описан метод определения влияния состава прессовочного материала и режима переработки на износ пресс-форм.
Е. Х.

17239. Измерение температуры и давления в цилиндре машины для литья под давлением. Бейер, Дал, Нейки (Misurazione della temperatura e della pressione nel cilindro di pressa od iniezione. Beyer C. E., Dahl R. B., Nakee R. B.), Mater. plastiche, 1955, **21**, № 9, 781—788 (итал.)

17240. Машины для обработки пластмасс токами высокой частоты. Оками, Нисихара (高周波加工機 . 大上良治 , 西原正喜) , プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 5, 60—65 (япон.)

Приведены схема и общая характеристика аппаратуры, применяемой для подогрева и сварки пластмасс ВЧ-токами, а также примеры их использования.
В. Иоффе

17241 К. Пенопласты на основе полиэфиров и полиизоцианатов. Громанжен, Мюллер (Les matériaux cellulaires à base de polyesters et diisocyanates. Grosmangin J., Muller C., Note techn. O.N.E.R.A., 1954, № 22, 29 p., ill.) (франц.)

17242 П. Процесс фотополимеризации. Крандалл (Photopolymerization process. Crandall John L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2722512, 1.11.55

Полимер получают, облучая светом с длиной волны 2500—7000 А полимеризующееся на свету ненасыщ. этиленовое соединение, содержащее $\geqslant 0{,}01$ вес.% α-замещ. ацилоина ф-лы ArC(R)(OH)C(=O)Ar, где R — одновалентный углеводородный радикал с 1—9 атомами С и Ar—моноциклич. арил.
Ю. Васильев

17243 П. Полимеризация винильных соединений (Polymerization of vinyl compounds) [Permutit Co., Ltd]. Англ. пат. 722219, 19.01.55

Гранульную полимеризацию винильных соединений (стирола, метилметакрилата и их смесей с дивинилбензолом, диметакрилатом этиленгликоля и винилацетатом) проводят в присутствии одного или нескольких основных пирофосфатов Ca, Mg, Zn, Co, Ni, Hg^{1+}, Hg^{2+}, Mn, Cu^{1+}, Al, Fe^{2+}, Fe^{3+} и Cu^{2+} в качестве стабилизаторов дисперсии при pH $\geqslant 7$. В применяемых пирофосфатах отношение $MO : P_2O_5 < 3 : 1$ (MO—окись металла). Пирофосфаты могут быть введены в дисперсию в готовом виде или получены in situ смешением избытка растворимой соли металла с водн. р-ром нейтр. пирофосфата. Так напр., смесь стирола с дивинилбензолом и диметакрилат этиленгликоля полимеризуют с перекисью бензоила при 75—80° в водн. дисперсии, содержащей пирофосфаты Ca, Mn и Co. Получают твердые гранулы.
А. Жданов

17244 П. Способ эмульсионной полимеризации (Emulsion polymerization process) [Koppers Co., Inc.]. Англ. пат. 727637, 6.04.55

Винилароматические соединения полимеризуют при нагревании в водн. эмульсии, содержащей 1-окси-1′-гидропероксидициклогексилпероксид (инициатор), миристиновую, пальмитиновую или стеариновую к-ты или моностеарат глицерина в кол-ве 0,1—0,8 ч. (лучше 0,2—0,6 ч.) на 100 ч. мономера (эмульгатор), в присутствии гидроокиси щел. металла (LiOH, NaOH или KOH) в кол-ве, эквивалентном кислотной составляющей эмульгатора. В качестве мономеров используют стирол, *о*- и *п*-хлорстиролы, дихлорстирол и высшие полихлорстиролы, *о*-, *м*- и *п*- метилстиролы, этилвинилбензол, винилнафталин, также в смеси с акрилонитрилом, этилакрилатом, метакриловой к-той, бутадиеном и моноэтилмалеинатом. Напр., эмульсию с отношением мономер : вода = 1 : 1,5—1 нагревают под вакуумом 10—20 *мм* рт. ст. до 50—90° (лучше 65—80°) с 0,1—2% (лучше 0,25—0,75%) катализатора. Полученный латекс разбавляют водой, вводят теплый р-р HCl, полимер отделяют, промывают и высушивают.
А. Жданов

17245 П. Процесс блочной полимеризации в несмешиваемых вертикальных слоях. Мак-Доналд, Коултер, Мак-Керди (Process of mass polymerization in vertical unmixed strata. McDonald Donald L., Coulter Kenneth E., McCurdy John Lloyd) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2727884, 20.12.55

Способ непрерывной полимеризации винилиденовых соединений состоит в том, что по крайней мере одно полимеризующееся винилиденовое соединение вводят в вертикальную удлиненную зону полимеризации, наполненную жидкой смесью мономера и образующегося полимера; смесь непрерывно движется через зону полимеризации при необходимой т-ре; при этом, благодаря полимеризации мономера, вязкость массы постепенно увеличивается. При движении масса подвергается умеренному нетурбулентному перемешиванию в плоскости,

перпендикулярной оси реактора, благодаря чему образуются слои, каждый из которых содержит постепенно увеличивающееся кол-во полимера. Вращение массы необходимо для преодоления тенденции к образованию потоков, а отсутствие завихрений при вращении позволяет избежать перемешивания слоев. Часть массы, содержащая $\geqslant 25\%$ полимера, непрерывно удаляется из зоны полимеризации. Б. Киселев

17246 П. Полимеризация этилена с озонидными катализаторами. Мак-Артур, Логан (Polymerization of ethylene with ozonide catalysts. McArthur Richard E., Logan James S.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2713044, 12.07.55

Твердые полимеры этилена получают полимеризацией этилена в реакторе высокого давления при соответствующей т-ре в присутствии небольшого кол-ва озонида органич. в-ва с этиленовыми связями. Я. Кантор

17247 П. Высокотемпературная полимеризация ненасыщенных смесей углеводородов. Уодсуэрт (High-temperature polymerization of unsaturated hydrocarbon mixtures. Wadsworth Francis T.) [Pan American Refining Corp.]. Пат. США 2709695, 31.05.55

Способ получения смолы из жидкой в обычных условиях смеси ненасыщ. углеводородов (I) состоит в том, что I обрабатывают 0,5 вес.% BF_3 в отсутствие воды и органич. кислородсодержащих соединений при т-ре $>260°$; часть I превращается при этом в термопластичную смолу, из которой удаляют BF_3 при т-ре $>260°$ и низкокипящие компоненты. Полученная смола имеет йодное число <80, светлую окраску и хорошо поддается обесцвечиванию. I получают пиролизом в течение 0,2—5 сек. газообразных углеводородов, содержащих $\geqslant 2$ атомов С при 700—845°. А. Жданов

17248 П. Обработка полихлортрифторэтилена. Кропа, Падбери (Treatment of polymeric chlorotrifluoroethylene. Kropa Edward L., Padbury John J.), [American Cyanamid Co.] Канад. пат. 511994, 19.04.55

Отходы, полученные при формовании полихлортрифторэтилена, нагревают до 400—650° до прекращения термич. разложения. Продукты пиролиза пропускают через систему, состоящую из двух последовательно соединенных приемников, из которых первый имеет т-ру $\sim 0°$ и служит для конденсации относительно высококипящих фракций, а второй имеет т-ру достаточно низкую для конденсации мономерного хлортрифторэтилена. Высококипящую фракцию промывают для удаления к-т, подсушивают для удаления следов влаги и, перегоняя, получают жидкость, кипящую в пределах от 25°/760 *мм* до 102°/1 *мм* и имеющую $n^{25} \sim 1{,}37$. Ю. Васильев

17249 П. Получение пленки из поливинилиденхлорида. Тралл (Production of polymeric vinylidene chloride film. Trull Robert R.) [The Dow Chemical Co.]. Канад пат. 510500, 1.03.55

Для получения пленки из кристаллич. поливинилиденхлорида его расплавляют и формуют в виде трубки, которая попадает в охлаждающую ванну, где она сжимается; по выходе из ванны трубку растягивают в поперечном и продольном направлениях, что дает ориентированную кристаллич. пленку. Отличие способа, состоит в том, что внутри трубки, перед сжатием, находится столб из двух несмешивающихся жидкостей. Нижняя жидкость (вода или гликоль) занимает расстояние от места сжатия до уровня жидкости в окружающей охлаждающей ванне или ниже его. Уд. вес этой жидкости составляет 1—1,15 уд. веса жидкости в ванне. Верхний слой жидкости в трубке (напр., очищ. минер. масло) находится выше уровня охлаждающей ванны на 5—50 *мм* и служит для смазки стенок трубки во избежание их слипания. Процесс дает пленку равномерной толщины. Ю. Васильев

17250 П. Поливинилиденовые сополимеры с пластификаторами фталатного типа. (Polyvinylidene copolymer with phthalate plasticiser) [The Distillers Co. Ltd]. Австрал. пат. 200942, 15.03.56

Композиция содержит сополимер, полученный полимеризацией в водн. дисперсии в присутствии желатины в качестве эмульгатора и содержащий в связанном виде $\geqslant 70\%$ винилиденхлорида, и пластификатор—диметиловый эфир фталевой или тетрахлорфталевой кислоты. А. Жданов

17251 П. Пластичные композиции из ненасыщенных эфиров кислот, содержащих кислород в простой эфирной связи. Марпл, Шокал (Plastic compositions from unsaturated esters of ethereal oxygen-containing acids. Marple Kenneth E., Shokal Edward C.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 518832, 22.11.55

Композиция представляет собой сополимер двух компонентов (I, II). I представляет собой эфир поликарбоновой к-ты, COOH-группы которой связаны между собой только лишь простой эфирной группой, а атомы Н карбоксильной группы замещены на углеводородные радикалы, в которых атомы С, соединенные с атомами О карбоксильной группы, соединены также с атомами С, имеющими олефиновую связь. II представляет собой полимеризующийся полиэфир поликарбоновой к-ты, атомы Н карбоксильной группы которой замещены указанными выше углеводородными радикалами. Кол-во I составляет $\geqslant 10$ вес. % от всей смеси. В частности, сополимер содержит 30—45 вес. ч. диэфира дигликолевой к-ты и алифатич. β-моноолефинового одноатомного спирта, содержащего 3—8 атомов С (напр., диаллилового эфира дигликолевой к-ты) и 55—70 вес. ч. диэфира фталевой к-ты и аналогичного спирта, напр., диаллилфталата или диаллилизофталата. А. Жданов

17252 П. Сополимеры жирных и смоляных кислот. Мак-Калеб (Copolymer of fatty acid and rosin acid. McCaleb Kirtland E.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 519985, 27.12.55

Для получения сополимера смесь смоляных и ненасыщ. высших жирных к-т нагревают в присутствии катализатора — комплекса BF_3 и H_3PO_4 при 75—100°. Патентуется также сополимер смоляных и жирных к-т таллового масла, напр., продукт, получаемый при полимеризации фракции таллового масла, содержащей 60—80% смоляных кислот. А. Жданов

17253 П. Композиции из синтетических смол. Фостер (Synthetic resin compositions. Foster Newton C.) [Canadian Westinghouse Co., Ltd]. Канад. пат. 519921, 27.12.55

Композиция содержит 10—186 вес. ч. жидкого полимеризующегося мономера, содержащего группу $CH_2{=}C{<}$ (напр., стирола), и 100 вес. ч. кислого полуэфира, полученного при р-ции 100 вес. ч. касторового масла и 3—30 вес. ч. ангидрида олефиновой α,β-дикарбоновой (напр., малеиновой) к-ты. Кислый полуэфир может быть также получен из 2—4 вес. ч. касторового масла и ~ 1 вес. ч. указанного ангидрида кислоты. А. Жданов

17254 П. Полимеризация N-виниллактамов (Polymerizing N-vinyl-lactams) [General Aniline & Film Corp.]. Англ. пат. 725674, 9.03.55

N-виниллактамы (N-винил-α-пирролидон,-α-пиперидон,-гексагидрофталимидин и -капролактам) полимеризуют в водн. р-ре, содержащем небольшое кол-во азо*бис*-изобутиронитрила, действием УФ-света. А. Жданов

17255 П. Получение окрашивающихся смешанных полимеров акрилонитрила. Арнолд (Verfahren zur Herstellung färbbarer Acrylnitrilmischpolymeri-

sate. Arnold Harold Wilfred) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 936957, 22.12.55

Смесь 85—98 вес.% акрилонирила и 2—15 вес.% (предпочтительно <10 вес.%) 2-винилпиридина полимеризуют в присутствии перекисных соединений или ациклич. азосоединений в качестве инициатора. Получаемые полимеры легко окрашиваются и обладают высокой прочностью на растяжение. В сосуд с мешалкой и холодильником, содержащий 10 000 ч. дистилл. воды, вводят при 15—18° 2 ч. Na-соли алифатич. сульфоновой к-ты, 450 ч. акрилонитрила, 50 ч. 2-винилпиридина (10% винилпиридина по отношению ко всему кол-ву полимеризуемых мономеров) и 10 ч. α,α'-азодиизобутиронитрила. Содержимое перемешивают 17 час. при 65° и коагулируют полимер, добавляя 200 ч. 10%-ного водн. р-ра $Al_2(SO_4)_3$. После фильтрации, промывки и сушки получают 248 ч. полимера с мол. в. 79 000, который в виде пряжи хорошо окрашивается кислотными красителями. Ю. Васильев

17256 П. Сополимеры простых винилалкиловых эфиров и 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилена. Фолт (Copolymers of vinyl alkyl ethers and 1,1-difluoro-2,2-dichloroethylene; Folt Vernon L.) Канад. пат. 519993, 27.12.55

Полимер, получаемый полимеризацией смеси мономеров в водн. суспензии, содержит в связанном виде 45—55 мол.% (или 50 мол.%) винилалкилового эфира и 45—55 мол.% (или 50 мол.%) 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилена. А. Жданов

17257 П. Сополимеры винильных соединений. Кларк (Copolymers of vinyl compounds. Clarke T. T.) [Wallington Weston & Co., Ltd.]. Англ. пат. 732981, 6.07.55

Для получения композиций нагревают смесь поливинилформаля и 5—40 вес.% (от смеси) сополимера бутадиена и акрилонитрила. Последний может быть введен при частичном гидролизе поливинилацетата в смеси этилацетата и этилового спирта или в лед. CH_3COOH, или при ацеталировании поливинилового спирта CH_2O в присутствии H_2SO_4. Композиция может также содержать полиэтилен, простой поливиниловый эфир или поливинилпиррол. А. Жданов

17258 П. Смешанные полимеры алкилакрилата, ароматического моноолефина и винилового эфира ароматической монокарбоновой кислоты. Вулф (Interpolymers of an alkyl acrylate, an aromatic monoolefin and a vinyl ester of an aromatic monocarboxylic acid. Wolf Robert J.) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519718, 20.12.55

Смешанные полимеры получают при полимеризации (напр., в р-ре) смеси, содержащей 30—80 вес. % алкилакрилата с алкильной группой, имеющей 1—4 атома С, 10—65 вес.% винилового эфира ароматич. монокарбоновой к-ты, СООН-группа которой связана непосредственно с ядром, и 5—40 вес.% моновинилароматич. соединения, винильная группа которого также связана непосредственно с ядром. Так напр., тройной сополимер получают из смеси (в вес.%) 35—75 этилакрилата, 20—60 винилбензоата и 5—20 стирола. А. Жданов

17259 П. Смешанные полимеры винилхлорида, высших алкилакрилатов и дивинилароматического углеводорода. Вулф (Interpolymers of vinyl chloride, higher alkyl acrylate, and divinyl aryl hydrocarbon. Wolf Robert J.) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519720, 20.12.55

Патентуется сополимер 35—95 вес.% винилхлорида, 5—65 вес.% алкилакрилата с алкильной группой, имеющей 5—10 атомов С, и 0,01—5 вес.% дивинилароматич. углеводорода. В частности, патентуются сополимеры из 50—85 вес. ч. винилхлорида, 15—50 вес. ч. 2-этилгексилакрилата или -октилакрилата и 0,1—2 вес. ч. 1,4-дивинилбензола, а также сополимер 35—95 вес.% винилхлорида, 5—65 вес.% 3,3,5-триметилгексилакрилата и 0,01—5 вес.% 1,4-дивинилбензола. Указанные полимеры получают полимеризацией в водн. эмульсии. А. Жданов

17260 П. Смешанные полимеры винилпиридина или винилхинолина, акриловых эфиров, акриламидов и стирола и их гидрозоли. Фаулер, Рейнолдс (Interpolymers of vinylpyridines or vinylquinolines, acrylic esters, acrylic amides and styrenes, and hydrosols thereof. Fowler William F., Jr, Reynolds Delbert D.) [Eastman Kodak Co] Пат. США 2721852, 25.10.55

Смешанный полимер содержит 4 компонента (I, II, III, IV). I (3,5—16 вес.% от полимера) представляет собой в-во ф-лы $Z(R)(CH{=}CH_2)$, где Z — остаток пиридина или хинолина и R — Н или алкил с 1—4 атомами С или атом галоида; эти заместители находятся в ядрах в любом положении, но не у атома N. II (50—60 вес.% от полимера) имеет ф-лу $CH_2{=}C(R)COOR'$, где R имеет те же значения, что и для I, а R′ — алкил с 1—12 атомами С, цианалкил с 1—4 атомами С или галоидалкил с 1—4 атомами С. III (3,5—16 вес.% от полимера) имеет ф-лу $CH_2{=}C(R)CON(R^2)R^2$, где R имеет те же значения, что и для I, а R^2— Н или алкил с 1—4 атомами С. IV (12—26 вес. ч.) представляет собой в-во ф-лы $(Y)_n C_6H_{5-n}C(R^2) = CH_2$, где n—целое число от 1 до 5, Y — Н, CN, NO_2, алкил с 1—4 атомами С, атом галоида или диалкиламиногруппа с 1—4 атомами С, а R^2 имеет те же значения, что и для III. Положение заместителей в ядре IV безразлично. А. Жданов

17261. П. Синтетические смолы и способы их получения (Résines synthétiques et leur procédé de préparation) [Farbwerke Hoechst Vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1065241, 21.05.54 [Chem Zbl., 1955, **126**, № 22, 5194 (нем.)]

Способ отличается тем, что в насыщ. синтетич. полимеры вводят полимеризующиеся группы и полученные продукты полимеризуют совместно с другими ненасыщ. соединениями. Так, напр., сложные поливиниловые эфиры или их сополимеры переэтерифицируют акриловой, метакриловой, кротоновой, малеиновой или фумаровой к-тами или их сложными эфирами и продукты р-ции полимеризуют совместно с другими полимеризующимися соединениями. Аналогично полиакрилаты переэтерифицируют аллиловым спиртом; полимеры, содержащие ОН-группы (напр., поливиниловый спирт), обрабатывают ненасыщ. спиртами (аллиловым спиртом), ненасыщ. к-тами или ненасыщ. альдегидами (акролеином); соединения, содержащие подвижный атом галоида (напр., поливинилхлорацетат или сополимеры винилхлорида и малеиновой к-ты или их производные), обрабатывают соединениями с этиленовой группой (напр., аллиламином). Получаемые смолы имеют повышенную т-ру размягчения и нерастворимы в обычных р-рителях. 100 вес. ч. низкомолекулярного поливинилацетата и 10 вес. ч. тонкого порошка малеиновой к-ты нагревают (8 час., 150°), растворяют на холоду в стироле, получая 60%-ный р-р, добавляют 1% перекиси циклогексанона и 0,1% олеата Со, и формуют полученную массу, которая отверждается в течение 1 дня. М. Альбам

17262 П. Сополимеризация ненасыщенных органических соединений и сернистого ангидрида в эмульсии (Emulsion copolymerization of unsaturated organic compounds and sulphur dioxide) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 719493, 1.12.54

Ненасыщ. органич. соединения, содержащий воду эмульгатор и катализатор (описанные в англ. пат. 686446, РЖХим, 1953, 38796) поступают из дозаторов в реактор, из которого, по завершении р-ции, эмульсия попадает через трубопровод в нагретую до 60—85°

камеру и из нее в коагулятор. Испаряющиеся непрореагировавшие в-ва удаляют, предпочтительно, до коагуляции. Их пропускают через компрессор во второй реактор, предварительно загруженный содержащим воду эмульгатором и катализатором, в которой растворяется SO_2; нерастворимые в-ва удаляются через вентиль. Во второй реактор вводят ненасыщ. органич. соединение и дополнительное кол-во SO_2 с тем, чтобы он находился в избытке, и цикл повторяют, причем на этот раз непрореагировавшие в-ва направляют в первый реактор. Латекс коагулируют смесью солевого р-ра со спиртом или к-той или р-ром подходящего электролита. В видоизмененном процессе (первый вариант предпочтителен) в-ва из дозаторов непрерывно поступают в реактор, продукты р-ции пропускают через нагревательную камеру и из нее в колонну для отпарки под пониженным давлением. Газообразные продукты пропускают через компрессор в скубберr, где SO_2 растворяется в стекающей противотоком воде, тогда как нерастворимые в-ва проходят через него. Водн. р-р SO_2 поступает в резервуар, откуда насосом подается в реактор как часть необходимого избытка. Эмульсия из колонны поступает в коагуляционную ванну. Латекс можно использовать без предварительной коагуляции, напр., для покрытия изделий. Установка позволяет рекуперировать 92,3% непрореагировавшего SO_2.

Я. Кантор

17263 П. Усовершенствование способа коагуляции латекса олефиносульфоновых смол с целью получения коагулята в форме комочков или крупных гранул (Perfectionnements relatifs à la coagulation des latex de résines oléfine-dioxyde de soufre pour obtenir un produit coagulé sous forme de grumeaux ou de grains) [Philips Petroleum Co.]. Франц. пат. 1059057, 22.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6153 (нем.)]

Латекс олефиносульфоновых смол коагулируют при т-ре ниже минимально необходимой т-ры прессования смолы, но выше т-ры, при которой образуется тонкий, не фильтрующийся порошок. В этих условиях при коагуляции образуются комочки или крупные гранулы. Напр., сополимер 1-бутена и SO_2 коагулируют при 60—79°, а сополимер 1-октена и SO_2 при 42—54°. Смесь (в вес. ч.): 46,7 1-бутена, 88,3 SO_2, 0,5 $LiNO_3$, 4-ди-*втор*-бутилнафталинсульфоната Na и 180 воды перемешивают 2,5 час. при 25°, непрореагировавшие в-ва удаляют, делят эмульсию на 7 частей и коагулируют каждую из них 21 *см*³ 1%-ного $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ при разных т-рах; при 80° получают плотную массу коагулята, при 75° — легко измельчающийся коагулят, при 70° — комочки, при 60° — грубый порошок, при 50, 40 и 30° — тонкий порошок.

М. Альбам

17264 П. Полимерные композиции. Д'Алельо (Compositions polymeriques. D'Alelio Gaétano F.) [Koppers Co. Inc.]. Франц. пат. 1066036, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8749 (нем.)]

Эпоксидные смолы получают конденсацией к-т высыхающих или полувысыхающих масел или сложных эфи-

[—CHR—(бензольное кольцо с OZ, X, Y, R')—] I ; —[—(C)$_n$—C—C(—O—)—]— II ; (бензольное кольцо с OH, X, Y, R') III

ров этих к-т и многоатомных спиртов с соединениями, содержащими хотя бы частично группы ф-лы I (R—H, алкил, алкилен, арил, аралкил, алкарил, циклоалкил или фурил; R'—H, Cl, алкил, арил, аралкил, алкарил, циклоалкил; X и Y—H, OH или алкил; m=1,2 или 3; Z—H или II; n — целое число ⩽8); свободные валентности у II замещены атомами H или алкилами, содержащими ⩽ 7 атомов C (в ф-ле II общее число атомов C⩽10). I получают при р-ции термопластичных фенолальдегидных смол (из III) и II, содержащего атом Cl или Br, связанный с одним из $(C)_n$ атомов. Напр., 50 вес. ч., смолы, полученной из пара-замещ. фенола, CH_2O и эпихлоргидрина, нагревают 1 час в закрытом сосуде при ~250° с 50 вес. ч. жирных к-т льняного масла, после чего выдерживают в атмосфере N_2 до получения смолы с требуемой вязкостью.

М. Альбам

17265 П. Смолы. Гринли (Compositions. Greenlee Sylvan O.) [Devoe & Raynolds Co., Inc.]. Пат. США 2717885, 13.09.55

Термореактивная композиция содержит продукт р-ции двухатомного фенола с эпихлоргидрином (полученный в присутствии щелочи) и скрытый отвердитель — продукт присоединения BF_3 к амину, имеющему по крайней мере одну аминогруппу, не связанную непосредственно с отрицательным радикалом.

А. Жданов

17266 П. Полимеризация эпоксидных соединений в присутствии ионообменных смол. Д'Алельо (Epoxy compounds reacted in the presence of ion exchange resins. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Канад. пат. 517180, 4.10.55

Патентуется способ полимеризации простых и сложных эпоксиалкильных эфиров (напр., диглицидного эфира *n*, *n'*-диоксидифенилдиметилметана) в присутствии ионообменной смолы, содержащей сульфо-, карбокси,- амино- или четвертичные аммонийные группы. Патентуется также продукт полимеризации указанных эпоксисоединений, напр. сложного глицидного эфира, в присутствии сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола.

Б. Киселев

17267 П. Композиции, содержащие многоатомные спирты и простые глицидные эфиры. Мей, Шокал (Compositions containing a polyhydric alcohol and glycidyl ethers. May Clayton A., Shokal Edward C.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2728744, 27.12.55

Композиции, способные к быстрому образованию смолы при добавлении к ним амина в качестве отвердителя и нагревании смеси, готовят смешением простого глицидного эфира (в состав которого входят только атомы C, H, O и Cl и который имеет > 1,0 эпоксидной группы и содержит < 0,12 *экв.* OH-групп в 100 *г* эфира) с нейтр. алифатич. многоатомным спиртом (последний не имеет иных функциональных групп, кроме спиртовых OH-групп и содержит только атомы C, H, и O), который берут в кол-ве, соответствующем 0,07—0,25 *экв.* OH-групп на 100 *г* эфира.

Н. Шалавина

17268 П. Смолы и их получение. Шоу, Линн (Resins and production thereof. Shaw Alfred W., Linn Carl B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2722521, 1.11.55

Смолы получают при р-ции поликарбоновой к-ты или ее ангидрида с диарилдезоксиглюцитолом или ди-(оксиарил)-дезоксиглюцитолом при 150—300°

Ю. Васильев

17269 П. Алкидные смолы, содержащие полимерные спирты. Пфанн, Кропа (Alkyd resins containing polymeric alcohols. Pfann Harry P., Kropa Edward L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510303, 22.02.55

Для получени смолы частично этерифицируют полимер (полученный из спирта, имеющего олефиновую связь между атомами C, один из которых соединен с атомом C карбинольной группы), содержащий 3—10 групп CH_2OH, насыщ. олефиновыми или ароматич. монокарбоновыми к-тами (или их ангидридами), имеющими >1 атома C. Этерификацию завершают при 150—250°, нагревая продукт частичной этерификации с насыщ. олефиновыми или ароматич. поликарбоновыми к-тами (или их ангидридами), содержащими >2 атомов C. Соотношения компонентов таковы, что кол-во поликар-

боновых и монокарбоновых к-т составляет соответственно 10—70 мол.% и 30—90 мол. %, а кол-во полимерного спирта на 3—30% более стехиометрич. кол-ва, требуемого для полной этерификации, и составляет ⩾30% всего кол-ва многоатомных спиртов, взятых в р-цию. В частности для р-ции используют полиаллиловый или полиметаллиловый спирт. Ю. Васильев

17270 П. Способ получения смолоподобных продуктов конденсации. Альберс, Гунцерт (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten. Albers Henry, Gunzert Karl Theodor) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 891024, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5669 (нем.)]

Предлагаемые продукты получают при взаимодействии кротонового альдегида с кетонами в присутствии водн. щелочей в качестве конденсирующих средств; полученную реакционную смесь после удаления водн. слоя нагревают при повышенной т-ре. Пример: 580 ч. ацетона нагревают с 300 ч. 4%-ного NaOH до ~50°, после чего при постепенном повышении т-ры до 65° в течение 3 час. добавляют кротоновый альдегид. После отделения водн. слоя щел. сырой продукт нагревают до 180°, пока проба не образует при остывании хрупкую смолу. Конечный продукт, введенный в обычную резиновую смесь, повышает прочность сцепления, сопротивление срезу и многократному изгибу; он может также применяться для повышения клейкости и эластичности. М. Альбам

17271 П. Мочевиноформальдегидные смолы, модифицированные полифункциональными аминами. Сунь Цзэн-жу, Даниэл (Polyfunctional amine modified urea-formaldehyde resin. Suen Tzeng-Jienq, Daniel John H. Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506066, 28.09.54

1 моль мочевины обрабатывают водн. р-ром 2—3 молей CH_2O в щел. среде, добавляют 2—80 вес.% (от мочевины) полифункционального амина (тетраэтиленпентамина или соли гуанидина), устанавливают pH в пределах 1—4, кипятят до прекращения увеличения вязкости и снижают т-ру до 20—55° с целью повышения вязкости. Е. Мордкович

17272 П. Получение сухой смолы. Кейм (Dry resin and process for preparing the same. Keim Gerald I.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 513503, 7.06.55

Сухую, полностью растворимую в воде модифицированную сульфаниловой к-той мочевиноформальдегидную смолу получают, приготовляя водн. р-р, содержащий 15—20% твердых в-в (5—25 ч. сульфаниловой к-ты на 100 ч. мочевины и 1,7—4,0 моля формальдегида на 1 моль мочевины), и быстро высушивая его распылением при 180—192°. Ю. Васильев

17273 П. Меламиновые смолы. Бонцаньи (Melamine resins. Bonzagni Francis A.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 509732, 1.02.55

Для получения стабильного, текучего и растворимого в воде продукта р-ции аминотриазина, альдегида и бисульфита смешивают растворяющуюся в воде органич. жидкость и нестойкий водн. р-р продукта р-ции, полученного нагреванием 1 моля аминотриазина, 2,5—6 молей альдегида (CH_2O) и 0,2—2,0 моля водн. р-ра бисульфита щел. металла (напр., Na). Органич. жидкость (напр., низший алифатич. одноатомный спирт) берется в кол-ве, достаточном для осаждения упомянутого продукта, который отделяют и высушивают. Ю. Васильев

17274 П. Изделия из модифицированных меламиновых смол (Modified melamine-resin structures) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 164419, 18.08.55

Печатная матрица со стойкой против растрескивания поверхностью состоит из отвержденной смоляной композиции, которая в исходном состоянии представляет собой совмещающуюся смесь из: а) неалкилированного продукта конденсации при 60—200° альдегида с диаминотриазином ф-лы $H_2N-C=NC(R)=NC(NH_2)=N$ (R — арил) в молекулярном соотношении 1—4 : 1; продукт конденсации обладает показателем пластичности ⩾1,52 *мм* по методу American Cyanamid Co. и 50%-ный спирт. р-р которого остается стабильным при 20—25° в течение ⩾5 час. и б) 10—50% (от веса смеси) алкидной смолы. Я. Кантор

17275 П. Получение линейных полиамидов из циклических ω-лактамов (2-кетополиэтилениминов). Кох (Process for preparing linear polyamides from cyclic omega-lactams (2-ketopolyethyleneimines). Koch Theordoor) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Канад пат. 516332, 6.09.55

Высокополимерные линейные полиамиды получают конденсацией ω-лактама (I) ф-лы $NH(CH_2)_nCO$, где n — целое число ⩾5. В нагретую зону р-ции непрерывно поступают I, расплавленный высокомолекулярный линейный полиамид, имеющий уд. вязкость ⩾0,4 и содержащий группу $-NH(CH_2)_mCO-$, где $m=n$, и присутствующая в исходных в-вах вода, в кол-ве <1 моля на 50 молей I в реакционной смеси; какие-либо другие реагенты в смеси отсутствуют. Часть реакционной смеси, содержащая частично полимеризованный I, выводится из зоны р-ции в точке, удаленной от места введения исходного I, и вновь возвращается в зону р-ции, создавая непрерывную циркуляцию реакционной смеси, остальная часть которой подвергается дальнейшей полимеризации при 170—300°. Ю. Васильев

17276 П. Способ придания жесткости пруткам и щетине из синтетических линейных высокополимеров. Штенцель (Verfahren zum Versteifen fon Drähten und Borsten aus synthetischen linearen Hochpolymeren. Stenzel Hans) [VEB Film- und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4753, 23.09.54

Изделия из линейных высокополимеров с амидогруппами в цепи после вытягивания и придания им окончательной формы и предпочтительно после обработки едкой щелочью подвергают в течение ⩾30 мин. действию т-ры >120°, но ниже т-ры размягчения полимера на 40—60°. Так, 1 *кг* щетины диам. 0,25 *мм*, полученной из поли-ε-капролактама, после обработки 0,7%-ным р-ром NaOH при 95° нагревают 1 час при 140°. После промывки горячей водой и сушки при 80° щетина обладает модулем упругости на $0{,}20 \cdot 10^6$ *кГ/см²* выше первоначального модуля и имеет коэфф. удлинения 14% (для необработанной 20%). Я. Кантор

17277 П. Производство полиуретанов. Дрейфус (Production of polyurethanes. Dreyfus Henry) [Administrator Glaude G. Bonard]. Канад. пат. 519919, 27.12.55

Для получения высокомолекулярных соединений *бис*-эфир гликоля и хлормуравьиной к-ты обрабатывают соединением, содержащим в качестве функциональных групп единственно лишь две аминогруппы, имеющие атом H, связанный с атомом N. Р-цию продолжают до получения полимера, способного образовывать пленки или нити. В последнем случае реагирующие в-ва берутся в эквивалентных кол-вах. Для р-ции используют такие полиметиленгликоли и полиметилендиамины, суммарное число CH_2-групп в которых <14. А. Жданов

17278 П. Способ получения продуктов конденсации из эфиров карбаминовой кислоты. Кёлер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Carbamidsäureestern. Köhler Franz) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ. 929506, 27.06.55

Продукты конденсации получают при р-ции между моно-, ди- или полиэфирами карбаминовой к-ты или их функциональными производными и акролеином или его α-замещенными производными в присутствии кислых катализаторов, взятых в кол-ве, превышающем требуемое для катализа. Напр., 89 ч. оксиэтилового эфира карбаминовой к-ты нагревают с 2 ч. 85%-ной H_3PO_4 и 35 ч. акролеина при 40—100°. Через 30—60 мин. получают клейкую светло-оранжевую массу с приятным запахом, которая при дальнейшем нагревании на паровой бане превращается в вязкую светлую смолу, растворимую в воде и спирте. Ю. Васильев

17279 П. Смоляные композиции (Resinous compositions) [Midland Silicones, Ltd., formerly Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 737614, 28.09.55

Композиция содержит смесь 2—98 вес.% растворимого в толуоле полиорганосилоксана, имеющего 1—1,7 органич. радикала на каждый атом Si и 2—98% продукта р-ции жирных к-т ($\geqslant$8 атомов С) и эпоксидной смолы из эпихлоргидрина и *бис*-(4-оксифенил)-диметилметана. Кол-во жирных к-т составляет 0,4—0,6 моля на 1 *экв* эпоксидной смолы (кол-во смолы, реагирующее с 1 молем одноосновной к-ты). Эквивалентный вес смолы находится в пределах 90—120. Р-цию проводят при 145—270° до получения смолы требуемой вязкости и применяя в качестве к-т каприловую, лауриновую, миристиновую, стеариновую, олеиновую, линолевую, линоленовую, арахидоновую или элеостеариновую к-ту. Смешение полиорганосилоксана с модифицированной эпоксидной смолой осуществляют при нагревании в среде р-рителя (толуола). Напр., смесь 1575 *г* эпоксидной смолы с эквивалентным весом 105 и 1590 *г* жирных к-т кокосового масла (мол. в. 212) нагревают при 145—263° в течение 8 час. При этом выделяется 66,5 *г* воды. Полученную смолу смешивают в течение 3 час. при 158° с 80%-ным толуольным р-ром полисилоксана, содержащего 18 мол.% звеньев $CH_3SiO_{1,5}$, 50 мол.% звеньев $(CH_3)_2SiO$ и 32 мол.% звеньев $C_6H_5SiO_{1,5}$. Р-ры смол используют для покрытий хлебных форм (для облегчения удаления из формы готовых изделий), а также для произ-ва печатных схем. А. Жданов

17280 П. Способ получения кремнийорганических смол. Ницше, Пирсон (Verfahren zur Herstellung von insbesondere harzartigen siliciumorganischen Verbindungen. Nitzsche Siegfried, Pirson Ewald) [Wacker-Chemie G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 940146, 8.03.56

Способ отличается тем, что силаны, содержащие связанные с атомом Si алкильные или арильные группы, алкокси- или арилоксигруппы, а также атомы H, обрабатывают содержащими OH-группы соединениями — одно- и многоатомными спиртами, фенолами (лучше в присутствии катализаторов) и затем высшими жирными или смоляными одно- и многоосновными к-тами, оксикислотами или ангидридами к-т. Р-цию можно проводить, так, что сначала получают содержащий OH-группы продукт конденсации из спиртов и к-т, который затем взаимодействует с силаном. В р-цию можно также вводить монофункциональные кремнийорганич. соединения, содержащие 3 органич. радикала, связанные с атомом Si. В качестве катализаторов используют в-ва кислого или щел. характера, напр., $ZnCl_2$, $AlCl_3$, ацетилацетонат Al и т. д. В получаемые смолы можно вводить модифицирующие в-ва — масла, пластификаторы, отвердители, другие смолы, стабилизаторы и т. д. 10 *г* цетилового спирта и 11 *г* глицерина нагревают с 15 *г* метилдибутоксисилана при 140°; после бурного выделения H_2 и образования гомог. массы вводят 24 *г* фталевого ангидрида, поднимают т-ру до 210° и выдерживают в течение 1 часа. Получается мягкая смола, отверждающаяся при 200°. А. Жданов

17281 П. Поливинилацеталь, модифицированный кремнийорганическими алкидными смолами. Кол (Polyvinyl acetal modified silicone alkyd resins. Kohl Charles F.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2721854, 25.10.55

Композиция содержит 40—99 вес.% кремнийорганич. алкидной смолы (I) и 1—60 вес.% поливинилацеталевой смолы, в которую введено <50 вес. % (от поливинилацеталя) термореактивной фенолальдегидной смолы. I представляет собой продукт р-ции 5—60 вес. % в-ва ф-лы $R_nSiX_mO_{(4-m-n)/2}$ (R — одновалентный углеводородный или галоидированный углеводородный радикал, X — галоид, алкокси- или OH-группа, $n=1—2$, $m=0{,}05—3$, причем $m+n=4$), 10—30 вес. % многоатомных спиртов (трех- или четырехатомных спиртов, содержащих в качестве добавки $\leqslant 50$ вес. % двухатомного спирта) и 30—70 вес.% дикарбоновых к-т, их ангидридов или их низших алкильных эфиров. А. Жданов

17282 П. Полиорганосилоксановые жидкие полимеры, стабилизированные органическими фосфитами. Гилберт (Organopolysiloxane fluids stabilized with organic phosphites. Gilbert Alfred R.) [General Electric Co.]. Пат. США 2717902, 13.09.55

Жидкие полиорганосилоксановые полимеры содержат в качестве стабилизатора против действия тепла органич. фосфит ф-лы $P(OR)_3$, где R — алкил, арил или аралкил. А. Жданов

17283 П. Способ улучшения прилипания органических полисилоксанов к твердым поверхностям. Смит-Джохансен (Method for improving the adhesion of organopolysiloxanes to solid surfaces. Smith-Johannsen Robert) [General Electric Co.]. Канад. пат. 517149, 4.10.55

Способ улучшения прилипания к твердым (но не к медным) поверхностям эластичных, смолообразных или твердых полисилоксанов состоит в предварительной обработке поверхностей составом, содержащим дисилан ф-лы $(R)_n\ Si_2X_{(6-n)}$ (R — одновалентный углеводородный остаток; X — галоид; $n=1—4$), после чего полисилоксан наносят на обработанную поверхность. Напр., стеклянную поверхность обрабатывают составом, содержащим диметилтетрахлордисилан и наносят твердый эластичный термореактивный полиметилсилоксан (также содержащий наполнитель) с последующим нагреванием изделия до превращения полиметилсилоксана в неплавкое и нерастворимое состояние. Аналогично Al-поверхность покрывают сначала дисиланом, а затем силоксановой смолой или каучуком, плотно прилипающими к загрунтованной Al -поверхности. В. Уфимцев

17284 П. Способ получения продуктов конденсации и полимеризации (Procédé pour la preparation de produits de condensation et de polymérisation) [Polyplast Ges. für Kautschukchemie m.b.H.]. Франц. пат. 1062097, 20.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4949 (нем.)]

Смолообразные продукты полимеризации и конденсации получают из кетонциангидринов и алифатич. альдегидов с помощью щел. в-в. Напр., 0,5 *г* NaOH и 75 *г* ацетонциангидрина растворяют в 200 *см*³ метанола и смешивают (при 60°, 1 час) с 70 *г* кротонового альдегида. При р-ции т-ра повышается до 68°. Продукт нейтрализуют с помощью разб. H_2SO_4. Получается вязкая смола, применяемая в качестве диспергатора, пластификатора или добавок для каучуков, хлоркаучука, поливиниловых соединений и полибутадиенов, а также в качестве исходного материала для лаков и связующих в-в. М. Альбам

17285 П. Способ получения самосмазывающихся поверхностей подшипников. Энгельман, Гра-

у п н е р (Verfahren zur Herstellung von selbstschmierenden Lagerflächen. E n g e l m a n n W a l t e r, G r a u p n e r W e r n e r). Пат. ГДР 10562, 10.10.55

Способ получения самосмазывающихся поверхностей подшипников из смеси искусств. смолы с металлич. порошком и (или) графитом состоит в том, что для отверждения смеси после ее нанесения на поверхность подшипника применяют в-ва, обеспечивающие отверждение смеси на холоду. В качестве искусств. смол применяют легко полимеризующиеся нитрилы или эфиры (напр., нитрил β-этилениминопропионовой к-ты или метакрилаты), к которым могут быть добавлены пластификаторы, а в качестве отверждающего агента — диэтилсульфат. Полученные этим способом поверхности подшипников обладают высокой прочностью и могут подвергаться обточке, фрезеровке, шлифовке и т. п. Покрываемая поверхность предварительно очищается опескоструиванием и обезжиривается. Смесь смолы и графита, содержащая несколько капель отвердителя, наносится на поверхность вращающейся детали, где она отвердевает через ~15 мин. После полного отвердевания (через ~1 сутки) поверхность можно обработать механически. М. Альбам

17286 П. Способ очистки продукта этерификации твердого органического вещества от присутствующей в нем этерифицирующей смеси. Ф и ш е р, Ф о с с (Verfahren zum Befreien eines durch Veresterung eines organischen Feststoffes erhaltenen Reaktionsproduktes von dem ihm noch anhaftenden Veresterungsgemisch. F i s c h e r H e i n r i c h, V o s s W a l t e r). Пат. ГДР 9843, 29.11.55

Способ очистки продукта этерификации твердого органич. в-ва (напр., триацетата целлюлозы) от содержащейся в нем этерифицирующей смеси (напр., смеси $(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH и C_6H_6) с помощью органич. р-рителя, не растворяющего продукт р-ции, отличается тем, что продукт р-ции помещают в вертикальную трубу (с отношением высоты к диаметру 10 : 1), сквозь которую фильтруют органич. р-ритель, напр., C_6H_6. Р-ритель, уровень которого поддерживается выше уровня промываемого в-ва, подается со скоростью 1—2 *м/час*; первые порции фильтрата содержат экстрагируемые в-ва в большой конц-ии и используются для их регенерации, в то время как последующие порции, более бедные экстрагируемыми в-вами, применяются для дальнейшего экстрагирования. М. Альбам

17287 П. Композиции из этилцеллюлозы, содержащие ди-*трет*-октилдифенилоксид. К р о п с к о т, Л и п к е (Ethyl cellulose composition containing di-tertiary-octyl diphenyloxide. K r o p s c o t t E a r l e L., L i p k e P a u l H., J r) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 518232, 8.11.55

Композиция содержит этилцеллюлозу (имеющую ≥45% OC_2H_5-групп) и 2—30% (или 5—20%) ди-*трет*-октилдифенилоксида с т. кип. 210—215°/3 *мм*. Так, напр., композиция содержит 83 или 94 вес. ч. этилцеллюлозы (45—47,5% OC_2H_5-групп) и соответственно 16 или 5 вес. ч. ди-*трет*-октилдифенилоксида. А. Жданов

17288 П. Способ изготовления пластмассы из гидролизного лигнина. Д ё й к е р (Verfahren zur Herstellung einer Kunstmasse aus Holzzuckerilignin. D u i k e r J o h a n n e s A r e n d). Пат. ФРГ 927354, 2.05.55 [Papier, 1955, 9, № 15/16, L83 (нем.)]

Гидролизный лигнин конденсируют с альдегидами, в частности, с формальдегидом, в присутствии катализатора и в данном случае с наполнителем. На 1 молекулу лигнина вводят приблизительно 1 молекулу альдегида. При конденсации можно прибавлять гексаметилентетрамин, параформальдегид, а также фенол или резол или новолак. Целесообразно прессовочный порошок обрабатывать сперва на горячих вальцах, нагретых до 120—135°, и затем прессовать при 180—195°. М. Нагорский

17289 П. Масса, сохраняющая длительное время пластические свойства. В и н т е р (Dauernd plastisch bleibende Masse. W i n t e r F r i t z) [Chemieprodukte K.-G. Chemische Fabrik] Пат. ФРГ 924534, 3.03.55

Масса, сохраняющая длительное время пластические свойства в зимних и летних условиях, состоит из углеводородов (погонов нефти или смолы из буроугольного дегтя), содержащих кристаллич. парафины, и вязкотекучих ненасыщ. нефтяных углеводородов. В состав композиции могут вводиться для увеличения липкости нейтр. (кумароновые) смолы и волокнистые, и порошкообразные наполнители (микроасбест, бентонит, силикатные или органич. волокна). Ненасыщ. вязкотекучие углеводороды получают при переработке нефти (напр., экстракт, образующийся при изготовлении минер. масел, отходы ненасыщ. соединений или образующиеся при получении пропана). В случае применения композиции для защиты от коррозии в состав ее рекомендуется вводить неорганич. и органич. ингибиторы. Масса применяется также для изоляционных и уплотнительных композиций. Напр. композиция содержит (в вес. ч.): 600 парафина, 100 ненасыщ. остатков, получающихся при произ-ве пропана, 100 вязкотекучей кумароновой смолы, 100 микроасбеста и 100 бентонита. Эту смесь (т. капл. 55—60°) наносят на неорганич. или органич. материал.-подложку. Б. Киселев

17290 П. Пластификаторы. Б р е т ш н е й д е р (Weichmachungsmittel. B r e t s c h n e i d e r H o r s t) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 915984, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6864 (нем.)]

Пластификаторы для высокомолекулярных в-в (поливинилхлорида), состоящие из сложных эфиров фосфиновой к-ты, получают при р-ции арил- или алкилдихлорфосфинов со спиртами или окисями алкиленов, также в смеси с ароматич. OH-содержащими соединениями с последующей обработкой диалкиловых или алкиларидовых эфиров алкил- или арилфосфиновых к-т галоидалкилами. Так получают, напр., β-хлорпропиловый эфир фенил β-хлорпропанфосфиновой к-ты или бутиловый эфир бутилфенилметанфосфиновой к-ты. М. Альбам

17291 П. Пластифицированная виниловая смола (Plasticized vinyl resin) [Atlas Powder Co.]. Австрал. пат. 163176, 16.06.55

Композиция на основе пластифицированной виниловой смолы имеет в своем составе поливинилхлорид или сополимер винилхлорида и ⩽15% винилацетата и 15—67 вес. % (от смолы) смешанного (первичного и вторичного) пластификатора. Вторичный пластификатор имеет ф-лу: $C_6H_{11}O(C_nH_{2n}O)_xC(=O)R$, где n—целое число, равное 2—3, $n+x=3-4$; если $n+x=4$, то группа COR — остаток жирной к-ты, содержащей 12—18 атомов C или остаток таллового масла; если $n+x=3$, то COR — остаток жидкой жирной к-ты, содержащей 12—18 атомов C или остаток таллового масла. Отношение вторичного пластификатора к виниловой смоле ⩾5 : 100, но ⩽25 : 100, а кол-во его составляет ⩽50% от общего веса пластификаторов. Б. Киселев

17292 П. Стабилизированные композиции из виниловых смол. Х е н д р и к с, Р а т т и (Stabilized vinyl resin compositions. H e n d r i c k s J o h n G., R a t t i H u g o J.) [National Lead Co.]. Канад. пат. 518296, 8.11.55

Композиция содержит винилгалогенидную смолу и стабилизатор против действия тепла и света — моно- или двуосновной фталат Pb в кол-ве 0,25—15 вес. % от смолы. А. Жданов

17293 П. Способ производства силазанов (Process for the manufacture of silazanes) [Midland Silicones, Ltd., Dow. Corning, Ltd]. Англ. пат. 737229, 21.09.55

Органосилазаны получают при р-ции 1 моля хлорсиланов ф-лы R_nSiCl_{4-n}(R—алкил, алкенил или моноциклич. арил, n=2—3) не менее, чем с 4 молями жидкого NH_3 в среде органич. р-рителя при повышенном давлении. Последовательность введения реагентов безразлична, но лучше вводить р-р хлорсиланов в инертном р-рителе в жидкий NH_3. После р-ции (при 15—150° и соответствующем этой т-ре давлении паров NH_3) органич. слой, содержащий р-р силазанов, отделяют от смеси NH_3 и NH_4Cl. В качестве хлорсиланов используют триметил-, фенилдиметил-, диметилоктадецилхлорсилан, диметил-, этилметил-, винилметил-, дифенил-, толилэтил, ксенилметил- и аллилметилдихлорсилан и их смеси, а также органотрихлорсиланы, кол-во которых в смеси моно-и дихлорсиланов должно быть ограничено. По описанному способу получают линейные и циклич. полисилазаны, которые используют в произ-ве полисилоксанов. А. Жданов

17294 П. Стабилизированные винилиденхлоридные композиции. Штаудингер, Фокнер, Райт (Stabilized vinylidene chloride compositions. Staudinger Hanns P., Faulkner Donald, Wright George T.) [Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 515865, 23.08.55

Композиция на основе поливинилиденхлорида или сополимеров винилиденхлорида и винилхлорида содержит 1—30 вес.% (от полимера) органич. сложного эфира ф-лы $CH_2CHCH{=}CHCHCH(COOR)\text{-}CH(COOR)$, где R — алкил, алкенил, алкинил, аралкил, циклоалифатич. радикал или их галоидопроизводные, напр. аллил или бутил. Б. Киселев

17295 П. Способ производства чешуйчатых частиц из полистирола. Райден (Method of producing lamellar polystyrene particles. Ryden Laurence L.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 516095, 30.08.55

Способ изготовления чешуйчатых частиц из термопластичной синтетич. смолы состоит в том, что к эмульсии полимера добавляют 0,02—10 вес.% растворимого в воде смачивающего в-ва, диспергируют (при необходимости) пигмент, наносят слой эмульсии на металлич. поверхность и высушивают при т-ре ниже т-ры плавления полимера (75—100°). Образовавшиеся хлопья нагревают при т-ре, достаточной для плавления и спекания отдельных частиц полимера (170—200°). Полученные чешуйки после охлаждения удаляют с металлич. поверхности. Эмульсию полимера получают при полимеризации смеси, содержащей $\geqslant$85 вес.% стирола и другого винилиденового соединения, в водн. среде. Б. Киселев

17296 П. Термопластичные композиции. (Thermoplastic compositions) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 739523, 26.10.55

Композиция содержит 3—24 ч. каучукоподобного сополимера из 15—85% диолефина с сопряженными связями и 15—85% диалкилфумарата и 76—97 ч. поливинилхлорида или его сополимера с винилацетатом или винилиденхлоридом. В состав каучукоподобного сополимера могут входить бутадиен, изопрен или пиперилен, а также диметиловый, диэтиловый или дибутиловый эфиры фумаровой к-ты. Композицию получают смешением и сплавлением компонентов. Материал используют в машиностроительной пром-сти для изготовления различных деталей. А. Жданов

17297 П. Пресс-композиции. Грисс, Моррис (Molding compositions. Griess Gerald A., Morris Earl D.) [The Dow Chemical. Co.] Канад. пат. 511179, 22.03.55

Композиция содержит термопластичную винилароматич. смолу — полимер одного или нескольких винилароматич. производных бензольного ряда, напр. полистирол, и гомогенно смешанный со смолой нелетучий и несодержащий сопряженых этиленовых связей эфир многоатомного спирта и одной или нескольких алифатич. монокарбоновых к-т в кол-ве 0,05—4 вес.% от смолы, напр., полувысыхающее масло или невысыхающее масло растительного или животного происхождения в кол-ве 0,1—2,5 вес.% от смолы. Я. Кантор

17298 П. Композиции из полимеров и наполнителей (Filled polymer compositions) [Du Pont de Nemours & Co, E. I.]. Англ. пат. 732097, 15.06.55

Композиция содержит 25—80 вес.% тонкодисперсного политетрафторэтилена и 20—75% тонкоизмельченного асбеста. Для получения композиции водн. дисперсию полимера смешивают в водн. среде с асбестом, коагулируют полимер, отделяют воду и высушивают. Материал формуют и подвергают спеканию, получая прокладки, стержни, листы, трубки и детали электроизоляционного назначения. А. Жданов

17299 П. Способ приготовления исходных смесей для получения эластичных материалов. Зон (Verfahren zur Bereitung von Ausgangsmassen für die Herstellung von elastischen Produkten. Sohn A. W.) [Zellstoff-Fabrik Waldhof]. Австр. пат. 181083, 6.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 26, 6157 (нем.)]

Эластичный материал (НК, СК, поливинилхлорид) смешивают с 1—100 вес.% тестообразной при 40—80° и затвердевающей при 20° массы, которую получают из содержащих лигнин в-в (из сульфитного щелока), и тонко (молекулярно или коллоидно) диспергируют в 10—30 вес.% жидкости, растворяющей лигнин. Содержащее лигнин в-во, полученное из перебродившего или неперебродившего сульфитного щелока, сначала можно концентрировать, высушить и затем смешать (при 40—100°, лучше при 70—80°) с эластичным материалом и жидкостью, растворяющей лигнин (водой, низшими спиртами, формамидом, глицерином, гликолем), с прибавлением к-т или кислых солей (напр., $Al_2(SO_4)_3$) до образования застывшей при 20° термопластичной массы. В композицию можно вводить наполнители и красители, анилин, мочевину, меламин, белковые в-ва, CH_2O или фурфурол. Смеси применяют для получения шин, приводных ремней, транспортерных лент, подошв или покрытий для полов. Напр., перебродивший нейтрализованный сосновый сульфитный щелок (содержание сухого остатка 50%) распыляют пульверизацией и превращают с помощью HCl и воды при 70—80° в высоковязкий р-р лигнина с содержанием сухого остатка 80% и pH 5; смесь (в вес. ч.) 10 этой массы, 100 пербунана, 5 цинковых белил RS, 40 сажи СК 3, 1,5 стеариновой к-ты, 1 серы и 0,6 продукта р-ции меркаптобензотиазола и диэтиламина вулканизуют 20 мин. при 2,1 *ат*. М. Альбам

17300 П. Способ получения концентрированных коллоидных дисперсий природных или синтетических смол. Лендле (Verfahren zur Herstellung von konzentrierten kolloiden Dispersionen natürlicher oder künstlicher Harze. Lendle Adolf) [VEB Fahlberg-List, Chemische und Pharmazeutische Fabriken]. Пат. ГДР 747521, 29.08.55

Отличие способа заключается в том, что р-ры смол в органич. р-рителях, смешивающихся с водой, содержащие эмульгаторы, не имеющие щел. р-ции и органич. защитные коллоиды смешивают с водой, кол-во которой берется в ~2 раза меньше, чем кол-во р-рителя. Диспергирование можно проводить в присутствии полимеризующихся или полимерных органич. соединений (напр., поливинилового спирта), неорганич. к-т, солей.

альдегидов или смесей этих в-в. Напр., в р-р 25 *кг* эмульгатора под названием «Игепал» (продукт конденсации окиси этилена) в 169 *кг* воды вносят 13 *кг* метилцеллюлозы. Полученную вязкую массу добавляют частями при перемешивании в р-р 60 *кг* толуолсульфамидформальдегидной смолы в 233 *кг* метанола (лучше при т-ре ~40°). Получается желтоватый р-р средней вязкости, из которого при хранении смола не выделяется. Этот р-р можно переводить в стойкую водн. эмульсию путем простого смешения с водой. К добавляемой воде или к готовой эмульсии могут быть добавлены другие, не имеющие щел. р-ции в-ва, напр. CH_2O или соли.

М. Альбам

17301 П. Получение листового полиметилметакрилата. Чайновет, Уинтермьют (Preparation of polymerized methyl methacrylate sheets. Chynoweth John L., Wintermute Glenn E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 511805, 12.04.55

Листы из полимеризованного метилметакрилата (I) получают, наливая жидкий **I** при 0—20° на поверхность насыщ. водн. р-ра солей ($MgCl_2$, LiCl), имеющего уд. вес не ниже уд. веса полимерного **I**, и полимеризуя **I** действием актиничного света при 0—80° (или 0—40°) и т-ре солевого р-ра 0—30°. К исходному **I** добавляют воду в кол-ве, обеспечивающем насыщение **I** водой по крайней мере до 70% от предельно возможного.

Ю. Васильев

17302 П. Изготовление ткани с виниловым покрытием. Хеджес (Method for producing a vinyl coated fabric. Hedges William D.) [Columbus Coated Fabrics Corp.]. Пат. США 2722495, 1.11.55

Способ получения каландрированного, покрытого пластиком трикотажного материала в виде непрерывной полосы, состоит в том, что виниловый пластик формуют в виде листа, каландрируют, накладывают на транспортере на каландрированный лист пасту, состоящую в основном из виниловой смолы, плотно прижимают к покрытой пастой поверхности листа текстильный материал, снимают лист с транспортера и нагревают для сплавления пластика, смолы и соединения их с тканью. Образуется слоистый листовой материал.

Ю. Васильев

17303 П. Получение листового пластического материала. Векслер, Карно (Procédé pour la fabrication de feuilles en matiére plastique. Wexler J., Carnaut B.). Франц. пат. 1058152, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5668 (нем.)]

Порошкообразную пластич. массу суспендируют при ~20° в нерастворяющей, но желатинирующей смолу жидкости, испаряющейся при т-ре желатинирования или при более низкой т-ре. Из суспензии отливают листы и испаряют жидкость после желатинизации смолы. Порошок поливинилхлорида (40 ч.) смешивают с 60 ч. метилфталата, отливают лист и нагревают до 160—170°. Можно применить также чистое сухое вазелиновое масло.

Ю. Васильев

17304 П. Листы, покрытые пластиком, и способ их изготовления. Шеффилд, Кёнигер, Хемминг (Coated plastic sheet and method of making same. Sheffield William H., Koeniger Karl W., Hemming Charles B.) [United States Plywood Corp.]. Пат. США 2714559, 2.08.55

Декоративный лист состоит из прозрачного или просвечивающего пластика с тисненой поверхностью, имитирующей кожу. Линии тиснения достигают задней поверхности пластика, на которую наносят дымчатое покрытие неравномерной толщины. Поверх дымчатого слоя уложен слой пластика, отличающегося по цвету от дымчатой прослойки так, что с лицевой стороны можно рассмотреть все слои материала. Далее на слой цветного пластика наносят клей, содержащий очесы и (для укрывистости) порошок Al. Концы измельченных очесов прочно удерживаются в клеевом слое в то время, как противоположные концы их свободны и образуют мягкую ворсистую поверхность, что еще больше повышает укрывистость и позволяет прочно склеивать декоративные листы с другими предметами.

Ю. Васильев

17305 П. Отверждение листового материала на основе синтетических эластомеров в токе воздуха. Фейгли (Air curing of sheet material containing synthetic elastomers. Feigley David A., Jr) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2715066, 9.08.55

Способ произ-ва листового материала на основе каучукоподобных полимеров, обладающих упругостью и гибкостью, состоит в том, что соль ди-*о*-толилгуанидина и дипирокатехинбората диспергируют в полимере бутадиена, содержащем двойные связи, смешивают полученный материал с тонкодисперсным наполнителем так, что образуется пористая масса, через которую может проходить воздух; материал нагревают в токе воздуха при повышенной т-ре.

Б. Киселев

17306 П. Орнаментированные изделия и способ их изготовления. Маркус, Сигел (Ornamented articles and method of making them. Markus George, Siegel Martin) [Aristocrat Leather Products, Inc.]. Пат. США 2726941, 13.12.55

Орнаментированные аппликации состоят из листового материала, на который укладываются элементы аппликации, сделанные из материала, не прилипающего к подложке при нагревании. Поверх аппликации укладывают лист прозрачного пластика, который при нагревании приклеивается к подложке, удерживая части аппликации в заданном положении.

Б. Киселев

17307 П. Производство ракеток для настольного тенниса и подобных изделий (Production of table tennis and like bats) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 698088, 7.10.53

Способ изготовления ракеток для настольного тенниса и подобных изделий или материалов для их произ-ва состоит в том, что в пресс-форму укладывают слои древесного шпона, между которыми помещают термореактивное связующее (на основе фенол- или мочевиноформальдегидной смолы); на наружные стороны собранного пакета наносят слой вулканизующегося каучука и прессуют пакет при нагревании для склейки слоев и вулканизации каучука. В случае непосредственного прессования ракетки пресс-форма имеет паз вокруг оформляющей полости, куда укладывают ленту из каучука, окаймляющую края и торцы ракетки. Ручка к ракетке может быть приклеена в процессе прессования или в последующей операции. При прессовании материала, из которого в последующем вырезают ракетки, слой из резины кладется только на лицевую поверхность материала. Направление волокон в смежных слоях шпона при сборке пакета должно быть различно. Для приклейки резины могут быть использованы термореактивные фенолальдегидные смолы и органич. полиизо- или полиизотиоцианаты, которые наносят либо в виде готовой клеящей смеси, либо отдельно каждый компонент на склеиваемые поверхности.

Б. Киселев

17308 П. Полимеры (Polymeric substances) [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 730476, 8.06.55

Для произ-ва пенопластов в виде стержней или кабельной изоляции полиметилметакрилат с т. размягч. >40°, находящийся в форме, подвергают действию проникающей радиации при т-ре ниже т-ры размягчения; радиация приводит к частичной деполимеризации, но не вызывает никаких внешних изменений, кроме изменения цвета. Облученный материал затем нагревают на 0°—10° выше т-ры размягчения. Источником радиа-

ции может служить ядерный реактор или искусств. γ-излучатель, напр., Co^{60}. Доза облучения составляет $\geqslant 5 \cdot 10^6$ *рентген* для снижения мол. веса полимера до значений $3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^4$. Облучаемый материал может содержать пластификатор, напр., дибутилфталат.
А. Жданов

17309 П. Способ и приспособление для производства пористых формованных изделий из термопластичного синтетического материала (Process and apparatus for the manufacture of porous moulded bodies from thermoplastic synthetic material) [Schuler Ges. W. Filterstein-Fabrik]. Англ. пат. 737111, 21.09.55

Пористые изделия (фильтры) получают при нагревании порошкообразного или гранулированного термопласта (поливинилхлорида, полиметилметакрилата, некоторых сополимеров или полиамидов) без применения давления, р-рителей, агентов набухания или порообразователей. Форму (из металла или фарфора), которая может иметь сердечник для создания полостей, заполняют смолой, закрывают и нагревают (напр., с помощью электрообогрева) до т-ры (120—250°), превышающей в 2—3 раза теплостойкость смолы по Мартенсу. Коэфф. расширения материала формы может быть меньше, чем смолы.
А. Жданов

17310 П. Ионообменные смолы (Ion-exchange resins) [The Permutit Co. Ltd]. Австрал. пат. 162997, 9.06.55

Ионообменную смолу в форме листов, прутков, дисков или трубок с пористой основой или без нее, получают полимеризацией соединения, имеющего двойную связь и кислую или основную группу, вместе с сшивающими агентами. Реакционная смесь содержит твердые компоненты и воду в соотношении, при котором образуется насыщ. водой продукт. Р-цию проводят в условиях, исключающих потерю воды. Ю. Васильев

17311 П. Клеящие вещества. Л о м а н, Б а р т, Л о м а н (Adhesive substances. L o h m a n n J., B a r t h G. A., L o h m a n n K.) [trading as Lohmann Komm.-Ges.]. Англ. пат. 738678, 19.10.55

Клей получают, добавляя алкилфенилсульфиды к р-ру или смеси каучукоподобного упругого полимера и пластичной смолы, которая аналогична по составу каучукоподобному полимеру и представляет собой поливинилалкиловый (напр., поливинилизобутиловый) эфир. В качестве добавок к клею используют *трет*-бутилфенил- или *трет*-амилфенилсульфид. А. Жданов

17312 П. Способ и приспособление для покрытия лент, этикеток и других изделий клейкой при нагревании пленкой (Procédé et dispositif de mise en oeuvre en vue d'enduire d'une pellicule thermocollante les rubans, étiquettes et autres produits tissés ou non) [Neyret Frères et Cie et Soc. J. B. Hyvert Père et Fils]. Франц. пат. 1093783, 9.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1011 (франц.)]

На бумажную полосу накладывают покрываемую ленту и поверх нее клеящей стороной вниз — пленку из клейкого в горячем состоянии термопласта, нанесенного на бумажную основу; сложенные ленты пропускают через вальцы с горячим верхним валом так, чтобы склейка термопластичной пленки с лентой происходила по всей ширине последней, включая и кромки. Нижняя бумажная лента принимает на себя избыток термопласта и скатывается отдельно. После охлаждения покрытая лента наматывается на катушку; бумажную основу термопластичной пленки отделяют от покрытой термопластом ленты через некоторое время, напр., через 24 часа.
Я. Кантор

17313 П. Изолированный проводник. Г е р м а н, Х о д ж е с (Conducteur isolé. H e r m a n C l a i r m o n t J., H o d g e s R a l p h D.) [Cie Francaise Thomson-Houston]. Франц. пат. 1050794, 11.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5621 (нем.)]

Внутренний слой изоляции из твердого полимеризованного фторзамещ. углеводорода (напр., из полихлортрифтор- или политетрафторэтилена) покрывают внешним защитным слоем из поливиниловой (напр., поливинилальфенолформальдегидной) смолы. Ю. Васильев

17314 П. Изолированный электрический провод. М а р к в у д, Т е й л о р (Insulated electrical conductor. M a r k w o o d W i l l i a m H., J r., T a y l o r G e o r g e M.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2722493, 1.11.55

Прочное и гибкое покрытие электрич. провода состоит из полимера 3,3-*бис*-(хлорметил)-оксэтана (I), сополимеров I с другими 3,3-дизамещ. оксэтанами, сополимеров I с оксэтаном или сополимеров I с другими замещ. оксэтанами. Полимер имеет уд. вязкость $\geqslant 0,3$ в 1%-ном р-ре в циклогексаноне при 50°.
Ю. Васильев

17315 П. Электрические распределительные щиты (Electrical distribution boards) [Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd]. Англ. пат. 696340, 26.08.53

Композиция для изоляции шин электрич. распределительных щитов состоит (в %): из 36 смолы (поливинилхлорид или сополимер винилхлорида и винилацетата), 27 смолообразного пластификатора (эфиры многоосновных к-т и многоатомных спиртов или полиэтрол), 18 жидкого пластификатора (диоктилфталат, дибутилфталат, дигексилфталат), 8 стабилизатора (стеарат, силикат или фосфат свинца, окись сурьмы, металлич. свинец или их смеси) и 10 наполнителя (карбонат кальция). Для нанесения изоляции (пат. 695922, РЖХим, 1956, 44995) шины погружаются в жидкую композицию при ~20° и затем нагреваются до 180° для отверждения изоляции. З. Иванова

См. также: Общие вопр. 17318. Исслед. физ.-хим. св-в и р-ций образования 15563, 15565, 15566, 15568—15570, 15573—15575, 15579—15601, 15604, 15605, 15607, 15608, 15611, 15612, 15617. Полимеризация 16069. Полимеризационные смолы 15606, 15613, 17157, 17316. Эпоксидные смолы, анализ 15891. Полиэфиры, анализ 17353. Наполнители 16341. Фенольные смолы, анализ сырья 15906. Целлюлозные пластики 17448, 17449, 17451. Кремнийорганические полимеры 16675, 16978, 17364. Электроизоляционные материалы 17363, 17423. Применение 17337

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

17316. Роль лаборатории в производстве пластизоля. В а с с е р (The laboratory's role in plastisol manufacture. W a s s e r A r n o l d C.), Industr Labs, 1955, **6**, № 10, 22—25 (англ.)

Роль заводской лаборатории в произ-ве пластизолей (дисперсий виниловых смол в неводн. средах).
Б. Брейтман

17317. Фильтрация и очистка лаков и олиф. В а л л и м а н (Filtrieren und Klären von Lack und Firnis. W a l l i m a n n H. B.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 5, 102—103 (нем.)

Описаны способы фильтрации лакокрасочных материалов. Н. Аграненко

17318. Взаимосвязь лакокрасочной промышленности с промышленностью пластмасс. Ш м и д (Die Lackindustrie im Grenzgebiet zur Kunststoffindustrie. S c h m i d E r i c h V.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 5, 86—88 (нем.)

Примеры получения и применения различных высокомолекулярных в-в в лакокрасочной пром-сти и пром-сти пластич. масс. Н. Аграненко

17319. **Пластификация фенольных смол. Косатик** (Plastifikované fenolické pryskyřice. Kosatik J.), Chem. průmysl., 1955, 5, № 9, 378—381 (чеш.)

Разработан способ получения лаковых фенольных смол путем этерификации бутанолом аммиачных резолов, полученных конденсацией (3 часа, 60°) 1 моля фенола с 1,3 моля CH_2O в присутствии 0,06 моля NH_3 (в процессе конденсации pH реакционной смеси повышается от 4—5 до 7 за 55 мин. и далее до 8—9, что объяснено образованием оксибензиламинных групп). Полученный резол упаривали в вакууме до вязкости 250 *спуаз* и этерифицировали его бутанолом при т-ре 110—136° (контроль по возрастанию растворимости в лаковом бензине). Такая этерифицированная смола растворима в высыхающих маслах. Полученные таким путем фенольные смолы имеют, по сравнению с алкилфенольными, более высокую реакционную способность (скорость отверждения), химстойкость и теплостойкость. Л. Песин

17320. **Защитные покрытия из эпоксидных смол, отверждаемых на холоду. Кнехт** (Schutzanstriche aus kalthärtenden Aethoxylinharzen. Knecht Eduard), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 5, 88—89 (нем.)

Общие сведения об эпоксидных смолах. Н. Аграненко

17321. **Стабильность водных растворов шеллака. Маркс** (Beitrag zur Kenntnis der Stabilität wäßriger Schellacklösungen. Marx Ernst-Ludwig), Z. ges. Textilind., 1955, 57, № 16, 1054—1055 (нем.)

Водные р-ры шеллака (**I**) с конц-ией 10—15%, получаемые с введением щелочей, применяются в качестве кожевенных аппретур, в мастиках для пола, при изготовлении фетровых шляп и в типографской пром-сти. Такие щелочи, как NH_4OH, могут вводиться в значительном избытке (до pH 7—8), так как в процессе сушки NH_3 улетучивается и получаемое покрытие обладает высокой водостойкостью. Нелетучие щелочи (напр., бура) должны вводиться в кол-ве, обеспечивающем растворение **I**, и pH таких р-ров не должно превышать 6,5—6,8, так как избыток буры, оставаясь в высохшей пленке, значительно снижает водостойкость покрытия. Водн. р-ры **I** не стабильны, в процессе хранения мутнеют и величина pH в них понижается вследствие выделения минер. к-т, адсорбированных **I** при отбелке. Приведены рецептуры и технологич. режимы приготовления водн. р-ров **I** растворением и сплавлением. К. Беляева

17322. **Использование поливинилацетатных эмульсий в красках. Хауэлл** (Use of polyvinyl acetate emulsions in paints. Howell D. D.), West. Paint Rev., 1956, 42, № 3, A46, A51 (англ.)

Описан тип поливинилацетатной эмульсии, применяемой для изготовления красок, которая отличается уменьшенным размером частиц (до 0,1 μ), что улучшает укрывистость пигментов и повышает непрерывность пленки, ее стойкость, прочность и улучшает ее адгезию к поверхности, а также дает возможность повысить кол-во пигмента, вводимого в краску на 15 объемн.%. Б. Брейтман

17323. **Изменение абсорбционной способности тонко измельченных пигментов. Кауфман** (Veränderte Absorptionswerte bei feinst gemahlenen Pigmenten. Kaufmann Werner), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 5, 101 (нем.)

Пигменты, измельченные на струйной мельнице, имеют высокую дисперсность и приобретают повышенную маслоемкость и укрывистость при величине частиц порядка 1 μ. При величине частиц <1 μ укрывистость понижается. Н. Аграненко

17324. **Окись цинка в производстве защитных покрытий. Фулон** (Farbenzinkoxyd im Oberflächenschutz. Foulon A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 4, 100 (нем.)

Описана свинцовистая окись цинка, получаемая возгонкой из свинцово-цинковой руды и отличающаяся высокими физ.-хим. показателями и относящаяся к активным пигментам. Указывается, что защитные покрытия, приготовленные с этой окисью цинка, почти или совсем не желтеют, обладают высоким глянцем, светоустойчивостью и хорошей кроющей способностью. Присутствие свинца повышает твердость и эластичность пленок. Электрохим. р-ции, протекающие наряду с химическими, пассивируют поверхность металла. Покрытия хорошо противостоят механич. и термич. воздействиям. Г. Шураев

17325. **Термочувствительные краски и области их применения в мельничном деле.**—(Temperaturanzeigende Farben und ihr Anwendungsbereich in der Mühle.—), Mühle, 1956, 93, № 13, 184—185 (нем.)

Перечень термочувствительных красок с температурными пределами изменения цветов 40—820°, без указания состава. Н. Аграненко

17326. **Помощь науки технологам-лакокрасочникам. Бек** (Science for the coatings technologist. Beck E. S.), Organ. Finish., 1955, 16, № 8, 5—6, 8,9,15 (англ.)

Популярное объяснение явлений люминесценции, иризации и опалесценции применительно к светящимся краскам. К. Беляева

17327. **Касторовое масло — важный источник сырья для химической промышленности. Анастасиу** (Uleiul de ricin, sursă importantă de materii prime pentru industria chimică. Anastasiu St.), Rev. chim., 1955, 6, № 11, 587—590 (рум.; рез. русс.)

Значение касторового масла как сырья для получения ряда в-в в хим. пром-сти, в том числе для получения лаков и красок. А. Марин

17328. **Термическая полимеризация тунгового масла. Булхаувер, Классен, Ватерман** (Thermal polymerization of tung oil. Boelhouwer C., Klassen W. A., Waterman H. I.), Research, 1954, 7, № 12, Res. Corresp. 62—63 (англ.)

Термическая полимеризация трех образцов тунгового масла с различной вязкостью проводилась при 200° в течение 25,45 и 70 мин. в атмосфере CO_2 после предварительного гидрирования в мягких условиях для насыщения двойной связи. Продукты полимеризации исследовались по способу, описанному ранее (Boelhower C. Jol. A. C., Waterman H. J., Research, Lond., 1925, 5, 33). Молекулярной разгонкой при 325° и давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. было произведено разделение на глицериды полимерные, получившиеся в кол-ве 33, 42 и 53%, и мономерные. Те и другие для всех трех масел были омылены и превращены в метиловые эфиры. Последние были разгонкой разделены на фракции 160—200°/1—3 *мм* и остаток, составивший для мономерной части около 2%, что свидетельствует о ничтожной степени внутримолекулярной р-ции. Все фракции метиловых эфиров были гидрированы до углеводородов, в которых кольцевым анализом было установлено число циклов. Было выяснено, что в мономерной части циклизация проходит в незначительной степени: в остатке одного из образцов найдено 0,8 цикла. В полимеризованной части циклизация идет сильнее, в остатке, составлявшем для трех масел 12, 19 и 27% метиловых эфиров, найдено 0,8—1,0 цикла. Дистиллатные фракции практически циклов не содержат. Отсюда следует, что внутримолекулярные р-ции идут в незначительной степени. Е. Покровская

17329. **Производство и рафинация высыхающих масел. Говард, Брейс** (The production and refining of drying oils. Howard H. D., Brace H.), Paint Manufact., 1955, 25, № 5, 177—182, 188 (англ.)

Описание методов получения высыхающих масел

из семян прессованием и экстракцией и применяемой при этом аппаратуры. Перечень общеизвестных методов рафинации и переработки масел. К. Беляева

17330. О конъюгации в высыхающих маслах. Микуш (Some aspects of conjugation in drying oils. Mikusch J. D. von), Offic. Digest, 1956, **28**, № 372, 44—70 (англ.)

Обзор. Библ. 60 назв. В. Красева

17331. Ароматические углеводороды. Сюпрен (Hydrocarbures aromatiques. Suprin G.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 4, 301—305 (франц.)

Общие сведения о различных фракциях ароматич. углеводородов, получаемых при переработке каменного угля и нефти. Д. Брейтман

17332. Уплотняющие замазки и методика определения их качества. Кавос Х. В., Информ.-техн. сб. М-ва электротехн. пром-сти СССР, 1955, № 83, 16—26

В результате испытания замазок (I) (применяемых в пром-сти электроизмерительных приборов), на основе рубракса, бакелитового лака, резинового клея, глицерофталатной смолы и поливинилацетатного лака, установлено, что I на основе поливинилацетатного лака обладают удовлетворительной термо- и криостойкостью, пыле- и влагонепроницаемостью, что позволит применить их для приборов групп А и Б. Разработан метод измерения прочности уплотняющей I. Г. Масленникова

17333. Плавкие «лаки» для упаковочных целей. Оль (Schmelz — «Lacke» für Verpackungszwecke. Ohl Fritz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 16, 472 (нем.)

Уплотнительные замазки для герметизации металлич. изделий готовятся на основе этил- или ацетобутиратцеллюлозы (не содержащей ОН-групп с т. пл. 180—190°) с добавкой нелетучих пластификаторов и небольших кол-в воска и наносятся методом окунания изделий в подогретые ванны. Приведены технич. требования к замазкам, методика проверки их на коррозионную стойкость и технология нанесения. Начало см. РЖХим, 1956, 41395. К. Беляева

17334. Комплектная установка для нанесения лаков. Ауэльман (Komplette Lackiereinrichtungen. Auelmann H.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1956, **24**, № 4, 76 (нем.)

17335. Защита конструкционной стали. Бигос (The protection of structural steel. Bigos Joseph), Chemistry and Industry, 1955, № 47, 1503—1510 (англ.)

Описаны методы очистки, грунтовки и окраски различных стальных конструкций, применяемых в строительстве. Рекомендованы рецептуры лакокрасочных составов в зависимости от условий эксплуатации. М. Ваньян

17336. О возможности применения лаков воздушной и горячей сушки. Хейдингсфельдер (Über die Möglichkeiten der Anwendung von luft- und ofentrocknenden Lacken. Heidingsfelder M.), Fertigungstechnik, 1955, **5**, № 6, 274—277 (нем.)

Сравнительное описание условий применения лаков воздушной и горячей сушки с указанием их недостатков и преимуществ (подготовка поверхности под лакировку, возможные способы нанесения, вредность, экономика, а также внешний вид покрытий и их стойкость к отдельным реагентам). К. Беляева

17337. Переработка пластических масс и нанесение их на поверхность. Минес (Kunststoffverarbeitung und Oberflächengestaltung. Mienes Karl), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 7, 269—270 (нем.)

Способы нанесения ряда искусств. смол на поверхности: методом распыления на металл, накаткой на ткань и окунанием в горячие ванны. Приведены сведения о переработке пластмасс. К. Беляева

17338. Покрытия пластиками методом огневого распыления. Ренфру, Фриман (Flame-sprayed plastic coatings. Renfrew M. M., Freeman A. J.), Organ. Finish., 1954, **15**, № 7, 8—10 (англ.)

Огневое распыление (ОР) порошков пластиков производят на очищ. металлич. поверхность, предварительно подогретую до 149—288°. Покрытие больших поверхностей производят частями площадью 0,1—1,9 $м^2$. Оптимальные свойства покрытие имеет при толщине 0,25—2,5 *мм*. К распылителю (I) подводят по четырем шлангам горючий газ (пропан, ацетилен или газ из городской сети), кислород, сжатый воздух (или азот) и порошок пластика. В зависимости от типа I можно нанести 4,5—45 *кг* пластика в 1 час. Порошки со сферич. формой частиц легче распылять, чем с пластинчатой, т. к. они легче транспортируются воздухом и плавятся. Величина частиц порошков пластиков 50—200 меш. К пластику можно добавлять термостойкие пигменты — сажу, окислы железа и др. Чаще других пластиков способом ОР наносят тиокол (Т) и полиэтилен (ПЭ). Покрытия Т хорошо защищают стальные поверхности подводных винтов и рулей, подвергающихся сильной коррозии и кавитационным явлениям. Хорошую адгезию ПЭ, в сочетании с миним. его разложением, получают прогревом частиц порошка в пламени и последующим оплавлением его на поверхности металла. С этой целью требуется I, дающий относительно длинное низкотемпературное пламя, что достигается смешиванием горючего газа и воздуха за соплом, а не до впуска в него. Для уменьшения пористости и улучшения адгезии покрытия к ПЭ добавляют графит. Адгезию улучшает также добавка поливинилбутираля. Для нанесения ПЭ на бетон поверхность бетона очищают, удаляя в-ва, которые могут при нагреве выделять газы; затем наносят кистью или распылением слой активированного к-той клея резорцино-фенольно-формальдегидного типа с кислотным катализатором (смола Synvaren PLS-A). Для эластичности вводят синтетич. каучуки. После 4 час. выдержки наносят ПЭ с добавкой песка для улучшения адгезии и пигментов, придающих окраску. Преимущества ОР: нанесение толстых пленок без границ между слоями; возможность получения покрытия требуемой толщины; отсутствие р-рителей; отсутствие операций сушки; возможность покрытия изделий сложной формы. Недостатки ОР—потери порошка пластика, вследствие частичного сгорания и разложения. Свойства покрытий отличаются от свойств исходного пластика. М. Гольдберг

17339. Производство лакированных тканей и роль лаборатории. Хокинс (Coated fabrics out of the laboratory. Hawkins R. C.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 5, 98—100 (англ.)

Общее описание лаборатории з-да, выпускающего лакированные ткани, напр., дерматин и др. К. Беляева

17340. Алкидные смолы в матовых красках. Шлейхер (The new alkyds and alkyd flats. Schleicher Martin E.), Amer. Paint and Wallpaper Dealer, 1954, **46**, № 5, 44, 45, 72, 74 (англ.)

Описаны нанесение и свойства однослойных покрытий матовыми алкидными красками, не обладающими запахом. М. Гольдберг

17341. Химически-активная грунтовка. Берруто (I «wash primer». Berruto Bartolomeo), Pitture e vernici, 1956, **12**, № 4, 249—252 (итал.)

Увеличение срока службы морских антикоррозийных покрытий на подводной части судов может быть достигнуто применением поливинилбутиральной химически-активной грунтовки (I). Основу I получают растворением поливинилбутираля в спиртах, с последующим разбавлением р-ра сложными эфирами, диспергированием в нем пигментов, предпочтительно тетра-

оксихромата Zn, практически нерастворимого в воде (дисперсию приготовляют в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами). Непосредственно перед нанесением основу смешивают с разбавителем, содержащим H_3PO_4. Покрываемая поверхность не должна быть чрезмерно влажной (легкое увлажнение допустимо); в условиях низкой т-ры и высокой влажности воздуха в I должна быть повышена дозировка бутанола. Оптимальная толщина слоя I 5—12 μ, время высыхания от пыли 15 мин., полное высыхание 1 час. За 90 суток экспозиции во Флориде покрытие эмалевой краской по I совершенно не изменилось, то же покрытие без I совершенно разрушилось. Высокая эффективность I объясняется пассивирующим действием содержащейся в нем H_3PO_4 и защитой металла от ржавления, благодаря присутствию в I тетраоксихромата Zn.

Л. Песин

17342. Применение хайпалона в качестве защитного покрытия от коррозии. **Р е м о н** (L'emploi de l'hypalon comme revêtement protecteur contre la corrosion. R é m o n d J.), Rev. prod. chim., 1956, **59**, № 1221, 25—27 (франц.)

Каучукоподобный материал хайпалон (Hypalon) (I), представляющий собой сульфохлорированный полиэтилен, применяется как защитное покрытие в виде листов и наносимое из р-ров. I обладает рядом ценных свойств: хорошо сопротивляется удару, трению и повышенной т-ре, обладает хорошей хим. стойкостью, стойкостью к озону и атмосферным воздействиям и лучшей, чем другие эластомеры, стойкостью к окислителям. На основе I возможно получение светлоокрашенных покрытий, без снижения механич. прочности. При обкладке резервуаров рекомендуется добавлять к смеси вулканизующие агенты, антиокислители и добавки, улучшающие адгезию к поверхности. При обкладке на протравленную и обезжиренную поверхность предварительно наносится 2 слоя грунтовки, слой клея из р-ра I и затем смоченные толуолом каландрированные листы I. Отверждение покрытия на поверхности производится нагревом. Покрытия из I можно также наносить на бетон, керамику и дерево. Из I изготовляются краски, в которые можно вводить инертные наполнители. Краски наносятся кистью. Однослойное покрытие имеет толщину 0,050—0,075 *мм*, 3-слойное покрытие стойко к 30%-ной H_2CrO_4, 85%-ной H_3PO_4 и 50%-ной H_2SO_4, к 50%-ным р-рам гипохлорита и каустика и к морской воде, не стойко оно к 30%-ной HCl.

Т. Фабрикант

17343. Обработка поверхностей, футеровка и окраска сосудов. **Ф у л о н** (Oberflächenbehandlung, Gefäßauskleidungen und Anstrichmittel. F o u l o n A.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 26, 441 (нем.)

Краткий обзор различных способов предохранения от повреждений поверхностей заводской аппаратуры (эмалирование алюминия, окраска, применение поливиниловых и полиэтиленовых пленок). А. Емельянов

17344. Изоляционные средства для строительных и малярных работ. **О л ь** (Isoliermittel für das Bau- und Anstrichfach. O h l F r i t z), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 5, 105—106 (нем.)

Кратко описаны лакокрасочные материалы, на основе конденсационных и полимеризационных смол, для окраски штукатурки, асфальта и проч. Н. Аграненко

17345. Покрытия для бетона. **Т а л ь г р е н** (Betonipintojen maaleista. T a l l g r e n H e n r i k), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 5, 148—150 (фин.; рез. англ.)

Кратко описаны краски и лаки, применяемые для цемента. Известковые краски недолговечны и имеют другие недостатки, которые делают их относительно неэкономичными. Поливинилацетаты (в Германии) и стирольнобутадиеновые сополимеры (в США) используются, как связующее для латексных красок, подходящих для цементных покрытий. Имеются также непигментированные смоляные р-ры, применяемые для предварительного покрытия цементных полов. Цементные краски применялись широко в США в первой четверти столетия и получили распространение главным образом в Англии и Скандинавии. Краткое описание произ-ва и свойств цементных красок. Б. Брейтман

17346. Подготовка поверхности стальных изделий и операция окраски. **С а й е р** (Steel product preparation and finishing operations. S y e r C. R a y m o n d), Industr. Finish. (London), 1955, **9**, № 86, 44, 46, 48, 50, 52—55 (англ.)

Отмечается возрастающее применение эпоксидных смол в смеси с аминами (в покрытиях холодной сушки) с мочевинсформальдегидными смолами (30%) или с бутваром (20—30%), с добавкой в последнем случае 1,5% H_3PO_4. Указанные покрытия применяются в качестве грунтов и эмалей для окраски холодильников, проводов, различных емкостей и т. д. К. Беляева

17347. К вопросу о лакокрасочных материалах для пола. **Р о д е в а л ь д** (Zum Thema Versiegelung. R o d e w a l d H. J.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 10, 470—472 (нем.)

Наилучшими пленкообразующими для окраски полов являются полиуретаны, которые имеют наибольшую прочность на истирание. Улучшение розлива достигается подбором летучей части, разбавлением лаков до содержания сухого остатка ≤40% и введением добавок нитро- или ацетилцеллюлозы. К. Беляева

17348. Применение инфракрасных лучей для сушки типографских красок. **Д о й л** (Using radiant heat to dry ink. D o y l e C h a r l e s C.), Print Equipm, Engr, 1955, **85**, № 10, 44—45 (англ.)

17349. Проект стандарта DIN 53211 на испытание лакокрасочных материалов. Определение скорости истечения с помощью воронки (вискозиметра). Август 1954. — Пояснения к проекту. **В и л ь б о р н а** (Prüfung von Anstrichstoffen. Bestimmung der Auslaufzeit mit dem Auslaufbecher. Entwurf DIN 53211, August 1954.— Erläuterungen zu DIN 53211. W i l b o r n F.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 11, 493—496 (нем.)

Проектом предусмотрены воронки емк. 100±1 *мл* с постоянно закрепленными или съемными соплами, диам. 2,4 и 6 *мм*; корпус воронки изготовляют из алюминия, анодированного в щавелевой к-те, или из фенопластов; сопло — из нержавеющей стали; поверхность отверстия истечения полируют. Сопла рекомендуется применять при следующих интервалах времени истечения материалов: сопло диам. 2 *мм*—миним. 10—20 сек., максим. 100—200 сек.; сопло диам. 4 *мм* — миним. 12—30 сек., максим. 100—200 сек; сопло диам. 6 *мм*—миним. 20—50 сек., максим. 100—200 сек. Принятые допуски для диаметра сопел: 2+0,012 (до−0,013); 4±0,015; 6±0,015. Определения скорости истечения производятся при т-ре 20±0,5°. Рекомендуется дополнительно проверять т-ру в сосуде с краской после ее истечения. Расхождения результатов трех определений от средней величины не должны превышать 3%. М. Гольдберг

17350. Необходимость испытаний красок перед применением. **Г и л л и с** (Why you should test before you buy. G i l l i e s D. J.), Canad. Paint and Varnish. Mag., 1956, **30**, № 3, 26, 50—51, 53, 55 (англ.)

17351. Опыт изготовления в производстве приборов, сравнивающих цвета. **У э с т г е й т** (Experience of an instrument manufacturer in relation to production color matching by instruments. W e s t g a t e M a r k W.), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 4, 37—41, 49 (англ.)

Описан цветоразличающий счетчик Гарднера. Счетчик сравнивает неизвестный образец со стандартом,

имеющим определенную цветовую характеристику.
Б. Брейтман

17352. Построение номограмм. Сиборн (Construction of nomograms. Seaborne L. R.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1955, **38**, № 11, 709—718 (англ.)

Описаны методы построения номограмм различных типов с примерами из лакокрасочной пром-сти.
К. Беляева

17353. О выделении многоатомных спиртов из алкидных смол и их идентификации. Каппелькмейер (Over de afscheiding van meerwaardige alcoholen uit alkydharsen en hun identificatie. Kappelmeier C. P. A.), Verfkroniek, 1954, **27**, № 11, 291 (голл.)

Для анализа алкидных смол, в частности содержащих пентаэритрит (**I**), предложено применять аминолиз, при котором к-ты переходят в соответствующие амиды, а спирты выделяются в свободном состоянии. Один из проверенных вариантов — кипячение испытуемого образца с β-фенилэтиламином (т. кип. 196°), с последующей экстракцией образовавшихся амидов к-т $CHCl_3$ и фильтрацией выкристаллизовавшегося **I** дал пониженные результаты содержания **I** (12% вместо 14%), вследствие частичной растворимости **I** в выделившемся глицерине. Другой вариант — водн. экстракция спиртов из продуктов аминолиза — оказался вполне пригодным для выделения всех спиртов, содержащихся в алкидных смолах, однако простой метод полного анализа алкидных смол разработать пока не удалось. Для анализа твердых эфиров канифоли был применен триэтилентетрамин (т. кип. 277°), но необходимая точность анализа не достигнута.
Л. Песин

17354. О коррозии авиационных материалов под действием сельскохозяйственных химикатов. Шрейбер (Corrosion of aircraft structural materials due to agricultural chemicals. Schreiber Charles F.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 9, 49, 51, 53, 126, 127, 128 (англ.)

В результате испытаний разнообразных материалов установлено, что наиболее стойкими к большинству с.-х. химикатов являются покрытия из фурановых смол, нанесенные по бутварному грунту.
К. Беляева

17355. Проект стандарта DIN 53154 на испытание лакокрасочных материалов. Испытание покрытий методом падения шариков. Март 1955 г.—Пояснения к проекту. Бухгольц (Prüfung von Anstrichstoffen. Kugelstrahlversuch an Anstrichen. Entwurf DIN 53154, März 1955.— Erläuterung zu DIN 53154. Buchholz E.), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 4, 137—138; Farbe und Lack, 1955, **61**, № 4, 160—161; DIN-Mitt., 1955, **34**, № 4, 179 (нем.)

Проект стандарта на метод определения твердости и прочности покрытий. Метод основан на приближении условий испытания к практич. условиям, когда покрытия подвергаются небольшим, но часто повторяющимся ударам и толчкам. Пробу подвергают воздействию потока (струи) падающих стальных, шлифованных и полированных шариков диам. 10 *мм* в кол-ве 500 шт. Аппарат для испытания состоит из бункера, вмещающего 1000 шариков, с затвором у выходного отверстия с внутренним диам. 30 *мм* и длиной 60 *мм*. Испытуемое покрытие, нанесенное кистью, распылением или окунанием на подложку из того же металла, для которого предназначено покрытие, и хорошо высушенное, помещают в аппарат под углом 30° к горизонтали, так что при падении шариков (с высоты 400 *мм*) каждый из них только один раз ударяется о поверхность покрытия (преимущественно в середину) и затем падает в нижнюю часть аппарата (сборник). Испытуемый материал наносят по применяемой на практике технологии, покрытия холодной сушки испытывают через 48 час. после высыхания, покрытия горячей сушки — через 3 часа.
Б. Шемякин

17356. Связующие для печатных красок. Хейнс (Printing ink vehicles. Haines Edward C.), Amer. INK Maker, 1956, **34**, № 3, 36—38 (англ.)

Краткий обзор.
Б. Б.

17357. Краскотерки и краски. Лунн (Broyeurs, microns et vehicules. Lunn K. A.), Chim. peintures, 1956, 19, № 4, 157—161 (франц.)

В последнее время получают распространение органич. пигменты — продукты взаимодействия органич. синтетич. красителей с солями металлов, стойкие к свету и мытью. Упомянуты кубовые синтетич. красители типа индиго для текстиля, «пигментные красители» (очень тонко измельченные) для печатных красок, живописи, окраски пластмасс, искусств. кожи, бумаги.
Б. Брейтман

17358. Краски для глубокой печати и растворители для них. Кюн (Tiefdruckfarben und ihre Lösungsmittel. Kühn Walther), Polygraph, 1955, **8**, № 10, 338—340 (нем.)

Требования, предъявляемые к краскам и р-рителям для глубокой печати.
Н. Аграненко

17359. Офсетные краски. Хеймел (Flexographic inks. Hamel Frank A., Jr), Paper, Film and Foil Converter, 1956, **30**, № 4, 30, 32 (англ.)

Описаны правила обращения (хранения, перемешивания и пр.) с офсетными красками, соблюдение которых необходимо для наибольшей эффективности использования красок.
Б. Брейтман

17360. Офсетные печатные краски. Вайнер (Flexographic printing inks. Viner Joseph W.), Tappi, 1954, **37**, № 1, A131—A134 (англ.)

Общая характеристика офсетных красок, их недостатки.
Б. Шемякин

17361 Д. Применение метода хроматографии на бумаге при исследовании лаков. Шмидт (Die Papier-Chromatographie auf dem Lackgebiet. Schmidt W. Diss. Math.-naturwiss. F., Münster, 1953, IV, 184 Bl., Tab., graph. Darst., Abb.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1084 (нем.)

17362 П. Лакированная ткань. Родман (Coated fabric. Rodman Ernest A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 506961, 2.11.54

Материал для окраски тканей, дающий покрытие, стойкое к агрессивным газам, состоит из пигмента, 10—33% нитроцеллюлозы, 50—80% немодифицированной алкидной смолы, содержащей свободные гидроксильные группы и полученной конденсацией двухатомного спирта с двуосновной к-той (напр., диэтиленгликоля с себациновой к-той), и 7—33% модифицированной одноатомным спиртом (напр., бутиловым) мочевино-формальдегидной смолы. Расход указанного материала составляет 77—200 $г/м^2$ ткани.
К. Беляева

17363 П. Метод получения продуктов конденсации, содержащих фенолформальдегидную смолу и полиамид (или подобное ему образующее волокна вещество) (Method for preparing condensation products containing a phenol-formaldehyde resin and a polyamide or like fibre-forming substance) [Povazské Chemické Zavody (formerly Zavody pre chimicku vyrobu, národni podnik) and Kablo, národny podnik]. Англ. пат. 718493, 17.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2782 (англ.)]

Эластичные и прочные смолы, обладающие адгезией к металлам и пригодные для получения изоляционных лаков, получают конденсацией фенола с CH_2O вместе с небольшими кол-вами полиамида. Напр., 480 *г* фенола нагревают до 60° с 640 *г* 20%-ного формалина, содержащего 2,5 *г* гексаметилентетрамина. После 1 часа

нагрева при 60° добавляют (при перемешивании) 240 *г* волокнообразующего полимера 6-капролактама. pH уменьшают с 8 до 3, добавляя 0,75 *см*^{3} 50%-ного водн. р-ра молочной к-ты. После перегонки в вакууме в течение 3 час., когда т-ра достигнет 125°, добавляется р-ритель (50 ч. технич. крезола, 25 ч. сольвентнафты и 25 ч. тетрагидронафталина). После охлаждения, для получения требующейся текучести, добавляется р-ритель, состоящий из равных частей технич. крезола и C_2H_5OH. Полученная эмаль отверждается при т-ре $\sim$ 260°.

А. Дабагова

17364 П. Получение кремнийорганических композиций для покрытий. Б а н н е л л (Production of organosilicon coating compositions. B u n n e l l R a y m o n d H.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 515841, 23.08.55

Композиция, способная образовывать покрытия после гидролиза, содержит производное силана, в котором из четырех связанных с атомом Si одновалентных радикалов 1 или 2 имеют ф-лу C_2H_5, а другие 2 или 3 являются радикалами, способными гидролизоваться. Второе составляющее композиции представляет собой производное силана, в котором находится самое большее 1 радикал, являющийся алкильной группой, содержащей 1—2 атома С, 2 или 3 других радикала способны гидролизоваться и один из радикалов представляет собой ядро, содержащее 5—6 атомов С, каждый из которых связан по крайней мере с 1 атомом Н. Этот радикал может также иметь 5—11 атомов С и содержать $\leqslant$3 боковых цепей, в которых суммарно находится $\leqslant$5 атомов С. Молекулярное соотношение первого и второго компонентов составляет от 2 : 3 до 9 : 1, а отношение R/Si (R — общее число негидролизуемых радикалов, Si— число атомов Si) составляет 1,1—1,7. Так, напр., композиция может состоять из диэтилдихлорсилана и циклогексилтрихлорсилана, взятых в указанных выше соотношениях. В дополнительной заявке патентуется композиция для получения покрытий с повышенной устойчивостью, которая представляет собой полисилоксан, атомы Si которого связаны с радикалами следующих типов: А) OH-группы; В) атомы О, связывающие атомы Si; С) радикалы, содержащие 1—9 атомов С, связанные с атомом Si через первичный ациклич. атом С; общее число радикалов этого типа составляет $\leqslant$1,6 на 1 атом Si; D) радикалы, содержащие 3—9 атомов С, связанные с атомом Si через вторичный ациклич. атом С; общее число радикалов этого типа составляет $\leqslant$0,75 на 1 атом Si; Е) радикалы, представляющие собой простые циклоалифатич. ядра, содержащие 5—6 атомов С, каждый из которых связан по крайней мере с 1 атомом Н и один из которых связан с атомом Si. Эти радикалы могут содержать $\leqslant$3 боковых цепей, которые суммарно имеют $\leqslant$7 атомов С так, что в целом радикал имеет 5—13 атомов С. В композиции содержится 0,2—1,6 радикалов типа С и D и 0,1—0,8 радикала типа Е на 1 атом Si, так что суммарно число радикалов типов С, D и Е составляет $\leqslant$1,7 на 1 атом Si. Атомы Si, связанные с радикалами типа С, D и Е составляют $\geqslant$60% от общего числа атомов Si, а число атомов Si, связанных с радикалами типа Е, составляет $\leqslant$80% от числа атомов Si, связанных с радикалами типа С, D и Е. В композиции не содержится атомов Si, имеющих одновременно >1 радикала типа Е.

А. Жданов

17365 П. Сополимер жирной и канифольной кислот. М а к-К а л е б (Copolymer of fatty acid and rosin acid. M c C a l e b K i r t l e n d E.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2730520, 10.01.56

Предложен процесс получения сополимера жирной к-ты и смоляных к-т канифоли (пригодного для замены полиосновных к-т при приготовлении лаков, алкидных смол и т. п.), состоящий в проведении р-ции к-т канифоли (I) с ненасыщ. высшими жирными к-тами, в присутствии очень активного катализатора (насыщ. р-р BF_3 в 85%-ной H_3PO_4). Смесь к-т можно широко варьировать. Так ненасыщ. высшие жирные к-ты могут содержать 8—18 атомов С, а кол-во канифоли составлять 20—80%. Жирная к-та может быть к-той одного масла, и может быть смесью жирных к-т, высыхающих или полувысыхающих масел (льняного, тунгового, перилового, соевого, ойтисикового и др.), а также определенной фракцией жирных к-т таких масел. Вместо смеси указанных к-т можно использовать талловое масло, или его определенную фракцию, содержащую 60—80% канифоли. Р-цию проводят при 75—100° в течение 0,5—2 час. Продукт содержит $\sim$50% сополимера. Его можно отделить от мономера или весь продукт использовать при образовании лаков, алкидов и др. Напр., 500 *г* фракции таллового масла (содержащей 65% **I**, 30% жирных к-т, половину которых составляет линолевая и остальное— неомыляемые в-ва) расплавляют в атмосфере N_2 и подают в смесь 100 *г* жидкого катализатора, при перемешивании в течение 10 мин. без внешнего нагрева (т-ра смеси колеблется от 75 до 100°). Когда подача катализатора окончена, реакционную смесь перемешивают $\sim$30 мин. при 95—100°. Темно-коричневый, вязкий продукт охлаждают, обрабатывают водой и бзл. и получившийся бзл. р-р промывают водой до отсутствия минер. к-ты, сушат над безводн. Na_2SO_4 и освобождают от бзл. в вакууме. Оставшаяся вязкая красно-коричневая жидкость может быть использована в рецептурах лаков и пр. Этот продукт имеет мол. в. 835 (эбулиоскоп. в ацетоне), что превышает димер **I** или жирной к-ты и представляет собой сополимер одной (или более) молекул **I** с одной (или более) молекулами жирной к-ты, полученный в результате различных р-ций по непредельным связям этих молекул. Сополимер этерифицируют многоатомным спиртом (пентаэритритом) и применяют в качестве пленкообразующего в-ва с добавкой Co — Pb-нафтенатов (сиккативов).

Б. Брейтман

17366 П. Составы для лакировки, пропитки, склейки и т. д. Э д г а р, У а й т (Compositions pour enduisage, imprégnation, collage, etc. E d g a r O w e n B., W h i t e H e n r y G.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1073303, 23.09.54 [Chimie et Industrie, 1955, **73**, № 6, 1204 (франц.)]

Составы получают путем смешения полиизоцианатов с р-ром полиэфира в органич. р-рителе. К. Беляева

17367 П. Способ получения сополимеров. Ш т а д е л ь м а н (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. S t a d e l m a n n S i g m u n d) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 923391, 10.02.55

Отличие способа получения сополимеров из высыхающих или полувысыхающих масел (или их производных) и ароматич виниловых соединений состоит в том, что сополимеризацию производят в присутствии горчичных масел (эфиров изотиоциановой к-ты), напр., фенилгорчичного, фенилэтилгорчичного, циклогексилгорчичного, дициклогексилгорчичного, дициклогексилметан-4,4′-дигорчичного, гексаметилендигорчичного, *н-втор*-бутил- и *н-трет*-бутилгорчичного масла. Полученные сополимеры растворимы в ароматич. и алифатич. углеводородах и применяются для получения лаков, стойких при хранении, дающих быстро высыхающие покрытия с хорошим глянцем, хорошей эластичностью и водостойкостью. П р и м е р: к смеси из 70 ч. дегидратированного касторового масла (скорость истечения по воронке «ДИН-4» (при 25°)—4,5 мин.) и 30 ч. легко желатинизирующегося древесного масла добавляют при 160—180° в течение 3 час., при перемешивании и в токе N_2, 100 ч. стирола, к которым добавлена 1 ч. фенилгорчичного масла. После дальнейшего перемешивания (3 часа при 180—200°) получается однородный сополимер,

растворяемый в равном кол-ве ксилола. После добавления ~1% нафтената Co—Pb—Mn р-р за короткое время образует прозрачные блестящие покрытия с отличной эластичностью и водостойкостью. Без прибавления фенилгорчичного масла реакционная смесь, уже через 40 мин. после начала введения стирола, образует нерастворимую студнеобразную массу. М. Альбам

17368 П. Получение пигментной TiO_2 (Preparation of titanium dioxide pigment) [National Lead Co.]. Англ. пат. 734448, 3.08.55

TiO_2 с размером частиц 0,2—0,4 μ, не реагирующая с органич пленкой, образуется в результате взаимодействия $TiCl_4$, $SiCl_4$ и газа, содержащего O_2, при 900—1050°. Полученный окисел прокаливается в течение 0,25—2 час. при 1100—1300°. Соединение Si вводится из расчета 0,5—4% Si (<10%) по отношению к весу Ti. Пары $SiCl_4$ и $TiCl_4$ могут предварительно смешиваться либо раздельно поступать в реакционую зону. Л. Херсонская

17369 П. Немелящаяся двуокись титана. Уэйтли (Non-chalking titanium dioxide. Whately Walter R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515417, 9.08.55

Частицы TiO_2 в водной суспензии покрывают гидратированной окисью Al, вес которой в пересчете на Al_2O_3 составляет ~0,5—5% (оптимально 1—2%) от веса TiO_2. Такую TiO_2 прокаливают при т-ре 500—800° до частичного обезвоживания гидратированной окиси Al(~в течение 10 мин.). При этом происходит увеличение размеров частиц пигмента. Л. Херсонская

17370 П. Производство красной гидратированной окиси железа. Марш (Manufacture of red hydrous ferric oxide. Marsh Benjamin Harrison) [C. K. Williams Co]. Пат. США 2716595, 30.04.55

Способ получения красных железоокисных пигментов основан на непосредственном окислении (при повышенных т-рах) металлич. железа, погруженного в р-р соли Fe, в котором присутствуют зародыши $Fe(OH)_3$. Соль Fe растворяют в воде, и через р-р (pH которого лежит за пределами области 6—8, но не <5 и не >14) при т-ре ~15° продувают газ, содержащий O_2. Затем изменяют pH так, чтобы его значение стало находиться по другую сторону области 6—8. При этом продолжают окисление газообразным O_2. Не прерывая окисления, снова доводят pH реакционной смеси до первоначальной величины. Изменение pH производят путем добавл. р-ров щелочей и р-ров солей железа. Рекомендуется использовать р-р $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и подщелачивание производить с помощью NaOH, хотя возможно применение р-ров хлоридов и сульфатов Fe(2+) и Fe(2+) и р-ров гидроокисей других щел. и щел-зем. металлов. Щелочь прибавляют в несколько меньшем кол-ве, чем необходимо для связывания всей растворенной соли. В р-р соли Fe, который после описанных операций содержит зародышевые кристаллы $Fe(OH)_3$, загружают металлич. железо и вновь продувают O_2-содержащий газ (последняя операция может быть видоизменена: вдоль поверхности металла непрерывно циркулирует р-р, который во время перекачивания насыщается кислородом воздуха). Т-ра р-ра на этой стадии ~77°, во всяком случае <100°. Длительность процесса окисления Fe устанавливают в зависимости от желаемого оттенка пигмента, который может изменяться от светлого кармина до темно-пурпурного. (На оттенок пигмента влияют также исходная конц-ия р-ра соли, т-ра, кол-во щелочей.) Полученный пигмент отделяют от жидкости и непрореагировавшего металла, после чего сушат при т-ре 100°. Л. Херсонская

17371 П. Способ получения пигментной пасты (Pigmentpaste und Verfahren zur Herstellung einer solchen Paste) [Monsanto Chemical Co.]. Швейц. пат. 300596, 16.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4712 (нем.)]

Для получения пигментной пасты смешивают порошкообразный водонерастворимый сополимер стирола, монометилового и моно-*втор*-бутилового эфиров малеиновой к-ты с водн. суспензией водонерастворимых порошков неорганич. или органич. пигментов (TiO_2, литопона, толуидинового или фталоцианинового пигментов). Для перевода сополимера в растворимое состояние добавляют при 100° летучие основания (NH_4OH, морфолин или триэтиламин). Молярное соотношение между стиролом и полуэфиром малеиновой к-ты должно составлять по возможности 1 : 1, а соотношение числа CH_3-и *втор*-C_4H_9-групп от 11 : 89 до 48 : 52 (преимущественно 25 : 75). Б. Шемякин

17372 П. Прочный огнезащитный состав и его приготовление. Крили, Кук (Permanent flameproofing composition and procedure. Creely Joseph W., Cooke Theodore F.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512862, 17.05.55

1 ч. смеси, состоящей (в частях) из 1 тонко размельченной окиси металла (сурьмы, висмута, олова, титана) и 0,6—20 термопластич. в-ва (содержащего >20% связанного галоида и способного распадаться при нагревании по связи углерод—галоид) и 0,2—8 смеси солей гуанидина и гуанидилмочевины и кислородсодержащих поликислот 5-валентного P, диспергируются в воде. Полученная дисперсия имеет pH=3—7. О. Сладкова

17373 П. Огнезащитное покрытие. Торнберг (Feuerschützendes Überzugsmittel. Thornberg Gunnar Valentin). Пат. ФРГ 898659, 30.11.53 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 4, 141 (нем.)]

Негорючее связующее, напр., хлоркаучук или (и) поливинилформаль, смешивают с плавким силикатом (напр., с тонко измельченным стеклом) и к полученной взвеси добавляют в больших или меньших кол-вах легкий плавкий наполнитель (напр., метафосфатное стекло или низкоплавкий борат), а также гидрофобное в-во (напр., обработанную Cl_2 или H_3PO_4 жирную оксикислоту). При добавках 2—12% салициловой к-ты при нагревании выделяется CO_2. Я. Кантор

17374 П. Связующее для красок по стеклу. Джессен (Glass color vehicle. Jessen Christian C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 506115, 28.09.54

Связующее в красках для писания по стеклу содержит (в %): 20—98 восков, воскообразных в-в или их смесей (с т. пл. между 49—100°), 2—15 этилцеллюлозы, 0—55 канифоли или ее производных и 0—20 лецитина и таллового масла, модифицированного H_3PO_4, или 60—85 восков, 3—10 этилцеллюлозы, 5—25 канифоли и 5—10 лецитина и таллового масла, модифицированного H_3PO_4. Композиция состоит из 1—4 ч. краски на 1 ч. вышеуказанного связующего. А. Ясный

17375 П. Способ каталитической обработки масел для лаков, красок, эмалей и подобных продуктов. Дейвевардт (Process for the catalytic preparation of oils to be used in varnishes, colors, concentrates, enamels, etc. Duyvewaardt Emile E.) [Societe luxemburgo-canadienne de produits chimiques]. Канад. пат. 509769, 1.02.55

Способ состоит в том, что масла в течение процесса полимеризуют в присутствии катализатора (полимеризованной жирной к-ты, глицерида высокого мол. веса), обладающего коллоидными свойствами; можно добавлять дегидратированное касторовое масло. Напр., к очищ. льняному маслу добавляют ~5% полимеризованной элеостеариновой к-ты и нагревают ~6 час. при т-ре 300—305° в закрытом сосуде без доступа воздуха. Б. Шемякин

17376 П. Полировочный материал. Гриффитс (Polishing material. Griffiths C. S.) [Lohn & Co., Ltd]. Англ. пат. 730500, 25.05.55

Полировочный материал (I), сохраняющий свой состав при длительной экспозиции в атмосфере и твердый при обычной т-ре, содержит: воскообразные в-ва или воск (парафиновый, свечной, пчелиный или карнаубский) или их смесь; нелетучий р-ритель (дибутилфталат, амилсалицилат или триэтилцитрат); стеарат Mg или другое водонерастворимое мыло; органич. в-во, улучшающее распределение I по поверхности, смешивающееся с расплавленной смесью воска и р-рителя и выкристаллизовывающееся по охлаждении (нитронафталин, нафталин, камфора, трифенилфосфат или их смеси). Для облегчения растворения окрашивающих добавок вводится в небольшом кол-ве летучий р-ритель. Приведена рецептура I (в вес.%): парафиновый воск — 36, карнаубский воск — 23, пчелиный воск — 7, стеарат Mg — 7, дибутилфталат—14, трифенилфосфат—3, нитронафталин —7, нафталин —3. Расплавленная смесь отливается в формах в виде брусков. К. Беляева

17377 П. Типографская олифа. Алойа (Printing ink. Aloia Cosmo A.) [Sun Chemical Corp.]. Канад. пат. 507647, 23.11.54

Патентуется летучая часть типографской олифы, которая состоит из компонента с т. кип. >235° (напр., тяжелого минер. масла в кол-ве ⩾50% от всей летучей части) и смеси р-рителей с т. кип. 235°, состоящей из нефтяной фракции с т. кип. 215—235° и скипидара с т. кип. 150—170°. К. Беляева

См. также: Алкоголиз масел 17518. Полимеризация эпоксидных соединений 17266. Фенолоформальдегидные смолы модифициров. эпоксидными 17221. Масла и жиры 17501. Защита от коррозии лаками и красками 17851, 17852, 17855, 17869, 17876. Фосфатирование металлов 17867. Анализ масел и эфиров 17502, 17503, 17504. Анализ эпоксидных смол 15891. Оценка качества покрытий 17890. Синтез ультрамарина 17832. Полировочный состав 17839. Новый пигмент (плюмбат кальция) 17870

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

17378. Сушка опилок во взвешенном состоянии. Кордер, Моррис, Атертон (Suspension-drying of sawdust. Corder S. E., Morris C. O., Atherton G. H.), Mech. Engng, 1956, **78**, № 7, 627—629 (англ.)

Опыты по сушке древесных опилок производили на установке, сушильный канал которой представлял собой трубу высотой 13,7 *м*, с внутренним диам. 92,1 *мм*, с хорошей изоляцией (толщина 82,5 *мм*). Газ подавался воздуходувкой и после нагревания поступал в нижнюю часть трубы, куда с помощью шнекового питателя вводились опилки. Вверху сушильного канала высушенные опилки отделялись от испарившейся влаги в сепараторе-циклоне диам. 610 *мм*. Установлено, что оптимальной скоростью газа является низшая из скоростей, обеспечивающих продвижение опилок по сушильному каналу без его закупорки. Наибольшая эффективность сушки была достигнута при скорости газа 20409 *кг* на 1 $м^2$ поперечного сечения канала в 1 час, 1360,8 *кг* опилок и т-ре 426,2°. Т-ра не имела особого значения для эффективности, но мощность установки увеличивалась с повышением т-ры газа (при повышении т-ры от 315,2° до 648,2° мощность установки увеличивалась более, чем вдвое). Наибольшая эффективность сушки при прочих равных условиях была достигнута при 40%-ной влажности опилок, несколько меньшая — при 50%-ной и наименьшая — при 25%-ной. Главная масса опилок, с которыми производили опыты, имела частицы размером до 2,5 *мм*, частиц размером >4,5 *мм* не было. Эффективность сушки и мощность установки быстро падают с увеличением размеров частиц. В. Высотская

17379. Исследование тонко измельченной древесины. Часть I. Экстракция лигнина нейтральными растворителями. Бьёркман (Studies on finely divided wood. Part I. Extraction of lignin with neutral solvents. Björkman Anders), Svensk papperstidn, 1956, 59, № 13, 477—485 (англ.; рез. швед., нем.)

Древесную муку (*Picea excelsa*) после удаления из нее смол и просеивания через сито 20 меш размалывают в виде суспензии в толуоле сначала 48 час. в мельнице Лампена (загрузка 12 *г*), затем 48 час. в вибрационной мельнице (загрузка 6 *г*) и экстрагируют влажным диоксаном на холоду. Экстракт выпаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в лед. уксусной к-те (с добавкой небольшого кол-ва воды), осаждают водой, сушат, растворяют в смеси дихлорэтана и спирта, взятых в объемных отношениях 2 : 1, осаждают эфиром и сушат после промывки серным и петр. эфирами. Лигнин из тонко размолотой древесины (ЛТР) представляет собой беззольный порошок, окрашенный в светло-кремовый цвет, с мол. в. 11000 (средний), соответствующим примерно 60 фенилпропановым единицам. Диметилформамид извлекает из тонко размолотой древесины лигнин-углеводный комплекс незначительно растворимый в диоксане. ЛТР содержит небольшое кол-во сахаров, тех же, что в гемицеллюлозе и в тех же отношениях. Содержание в ЛТР фенольных ОН-групп и его УФ-спектры указывают на его сходство с лигнином (Л), изолированным в мягких условиях. Содержание в ЛТР групп *п*-оксибензилового спирта вдвое меньше, чем в Л Браунса, и вдвое больше, чем в древесной муке, и соответствует протолигнину. ЛТР должен представлять большой интерес для химиков, изучающих строение Л. Ю. Вендельштейн

17380. Связь между лигнином и углеводами в древесине. Часть VII. Подтверждение химической связи ксилозы с уксуснокислым лигнином буковой древесины. Кавамура, Хигути (木材中におけるリグニンと炭水化物との關連性について. 第7報. ブナ材醋酸リグニンと化學的結合するキシロース系物質について. 川村一次, 樋口隆昌), 纖維學會誌, Сенъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, **9**, № 1, 9—11 (япон.; рез. англ.)

Уксуснокислый лигнин, выделенный из буковой древесины методом Белла и Райта, содержал ~10% пентозан. После деацетилирования с р-ром NaOH при помощи хроматографии выделяли собственно лигниновые в-ва, не содержащие свободных сахаров; эти в-ва гидролизовали конц. HCl при т-ре ~20° и по окончании гидролиза р-р нейтрализовали Ag_2CO_3; из последнего хроматографич. методом выделена ксилоза, что указывает на хим. связь ксилозы с уксуснокислым лигнином. Часть VI, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1952, 8, 442—445. Л. Михеева

17381. К вопросу о наличии в древесине углеводлигнинового комплекса. Буевской А. В., Петропавловский Г. А., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75, 17—22

Изучена зависимость скорости сульфонирования лигнина (Л) древесины березы от степени удаления из нее гемицеллюлоз (ГЦ) при предварительном гидролизе в мягких условиях. Показано, что после предварительного гидролиза древесины HCl при 100° резко замедляется сульфонирование Л, кол-во древесины, остающейся в твердой фазе, значительно увеличивается. С помощью гидротропного нейтр. р-рителя (35%-ный

р-р $C_8H_9SO_3Na$ (I)) из березовой древесины выделена большая часть Л (47,5% от его начального содержания) и 58% ГЦ. При таком способе обработки древесины в нейтр. среде кол-во перешедших в р-р ГЦ и кол-во растворившегося Л находится в соотношении ~1 : 1. Л, выделенный из р-ра I, содержит до 7,3% связанных с ним углеводов. В составе последних содержится более половины пентозанов. Основная масса ГЦ в условиях варки разрушается и теряет редуцирующую способность. При нормальной сульфитной варке Л, выделенного I, в р-р переходит только 18% в-ва. Главная масса Л, изолированная от ГЦ, не образует растворимых солей лигносульфоновой к-ты. А. Хованская

17382. О конденсации лигнина с фенолом. Чудаков М. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 9, 1418—1424

Исследован продукт конденсации фенола с природным и гидролизным лигнином (Л) древесины *Pinus coraiensis*. Природный Л получали деструкцией древесины кедра грибком типа *Poria vaporaria* и последующей экстракцией нейтр. CH_3OH. Гидролизный Л получали обработкой опилок 72%-ной H_2SO_4. Конденсацию фенола (100 *г*) и Л (5 *г*) производили в автоклаве при медленном нагревании в течение 2 час. до 400° и последующем нагревании при этой т-ре в течение 8 час. Продукт р-ции подвергали разгонке с паром (с добавлением NaOH и без него). Летучим продуктом р-ции оказался дифениленоксид. Выход его зависел от степени полимеризации исходного Л. Показано, что этилен-гликоль и фенилгликоль при взаимодействии с фенолом при высокой т-ре образуют дифениленоксид. На основании опытов с модельными в-вами высказано предположение о наличии гликолевой группировки в боковой цепи лигнинового комплекса. Предложена схема р-ции конденсации фенола с Л. А. Хованская

17383. Применение катализатора серебряная стружка в формалиновом производстве. Коцка И. И., Сатлер А. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 5, 20—21

Стружку шириной 2—3 *мм*, толщиной ~1 *мм*, длиной 4—8 *мм* приготовляют из отливок серебра на токарном станке. Ее загружают в горизонтальные медные трубы диам. 32 *мм*, по 120 *г* в каждую, слоем высотой 80 *мм* и уплотняют. Катализатор серебряная стружка по сравнению с катализаторами серебряная сетка, серебро на пемзе и др. работает без утомления относительно продолжительное время. Приведены схема произ-ва формалина на лесохим. Перечинском з-де и показатели произ-ва 40%-ного формалина, содержащего 7—12 об. % метанола. А. Хованская

17384. Нейтрализация гидролизатов с направленной кристаллизацией гипса. Корольков И. И., Тягунова З. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 5, 3—5

Выяснены причины гипсации бражных колонн при нейтр-ции гидролизатов магнезиальной известью и разработан способ их устранения. Метод основан на нейтр-ции гидролизатов с направленной кристаллизацией гипса путем введения в гидролизат двуводного гипса. Средняя конц-ия сульфатиона (в пересчете на гипс) в этих условиях была в бражке 0,456%, в барде 0,454%, т. е. практически гипс не отлагался на бражной колонне. Вместо H_2SO_4 для введения кристаллов гипса в известковое молоко применен $(NH_4)_2SO_4$. А. Хованская

17385. Определение ксилана в джуте. Макмиллан, Сен-Гупта, Датт (Observations on the determination of xylan in jute. Macmillan W. G., Gupta A. B. Sen, Dutt A. S.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 3, 214—224 (англ.)

Описан модифицированный метод определения фурфурола (I) из джута. По этому методу перегонку вели с 13,5%-ной HCl, насыщ. NaCl, со скоростью 25 *мл* в 10 мин. К аликвотной части (50 *мл*) дистиллата добавляли 1,8 н. р-ра NaOH, чтобы получить 300 *мл* р-ра с 1%-ной конц-ией к-ты. I определяли с бромид-броматным р-ром (0,05н.) при 21° (время р-ции 6,5 мин., катализатор молибдат аммония отсутствовал). Выходы I, полученные по видоизмененному объемному и стандартному (с флороглюционом) методам, оказались очень близкими. Изучено влияние времени определения, т-ры р-ции и конц-ии к-ты на выход I. Присутствие CH_2O не мешало определению I видоизмененным объемным методом. В лигнине джута CH_2O не было найдено. Полученный по описанному методу выход I (9,9%) из джута является суммой I из ксилана, полиуронидов и метилфурфурола из гексоз. Содержание оксиметилфурфурола составляло 1,2%; из них 0,64% получалось из α-целлюлозы и остальные из гемицеллюлоз. М. Чочиева

17386. Изменение стойкости древесины к поражению грибками путем пропитки искусственными смолами. Буро (Die Veränderung der Pilzresistenz des Holzes durch Tränkung mit Kunstharzlösungen. Buro Andreas), Holz Roh-und Werkstoff, 1954, **12**, № 12, 454—463 (нем.)

Образцы древесины бука и сосны пропитывали 5—17,5 и 30%-ными р-рами мочевиноформальдегидных смол, полученных при различном молярном соотношении (1 : 2, 1 : 1,5) компонентов и 10%-ным р-ром фенолформальдегидной смолы, отверждаемой при различных т-рах. Токсическое действие смол на грибки тем сильнее, чем больше взят избыток формальдегида при получении смол и чем ниже степень отверждения смолы; полностью отвержденная фенольная смола не токсична. При одинаковых условиях отверждения фенольные смолы выщелачиваются из древесины сильнее, чем мочевинные. Повышенное сопротивление пропитанной древесины гниению зависит от токсичности смолы, от затруднений для проникновения энзим и др., но не от понижения равновесной влажности. Е. Алексеева

17387. Сравнительная оценка токсичности некоторых антисептиков древесины. Часть II. Субьета, Гомес, Бернарди (Valoración tóxica comparativa de algunos preservadores de madera. Zubieta Gerardo J., Gomez Carlos E., Bernardi Antonio E.), Industria y quimica, 1953, **15**, № 4, 106—111 (исп.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 48934. З. Бобырь

17388. Влияние предварительной обработки на процессы диффузии в древесине. Лунер (The effect of pre-treatments on diffusion through wood. Luner Philip), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 3, 216—220, 223 (англ.)

Исследовано влияние на процессы диффузии в древесине предварительной обработки паром при повыш. давлениях, или же при попеременном повышении и спаде давления. Приведена схема прибора. Оба способа предварительной обработки увеличивают скорость диффузии примерно в 2,2 раза. Предварительная обработка (Va-purge процесс) может применяться для ускорения процессов варки древесины и получения более однородной целлюлозы. Н. Рудакова

17389. Проблемы балансовой древесины. Буш (Pulpwood production problems. Busch T. N.), Paper Mill News, 1956, **79**, № 25, 100,102—103, 112 (англ.)

Рассматриваются технико-экономические вопросы. Г. Брахман

17390. Рафинирование отходов древесной массы при низкой концентрации. Хорстман (Low consistency refining of groundwood tailings. Horstman A. J.), Pulp. and Paper Mag. Canada, 1953, **54**, № 3, 163—165 (англ.)

17391. **Периодатный лигнин и его поведение при сульфонировании. Бурова Т. С., Непенин Н. Н.,** Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75, 53—65

Для изучения химизма сульфитной варки из обессмоленной древесной муки выделяли лигнин (Л) путем окисления углеводной части древесины водн. р-ром парапериодата натрия $Na_3H_2JO_6$ (45 *г/л*, pH 4—4,1 при т-ре ~20°) с последующим воздействием на периодатный Л сульфитных р-ров. Периодатный Л содержал 91—92% сернокислотного Л и 3,16% пентозанов. Он отличался от Л, изолированных другими методами, пониженным содержанием C (60,49%); H (5,72%); метоксильных групп и повышенным содержанием карбонильных групп. Поведение периодатного Л при воздействии на него сульфитных р-ров как в нейтр., так и в кислой среде подобно природному Л. Выявлено 2 периода: сульфонирование в твердой фазе и растворение с последующим сульфонированием в щелоке. В р-циях, протекающих между Л и сульфитными р-рами, принимают участие OH- и CO-группы. Введение сульфогрупп предотвращает конденсацию Л и придает ему гидрофильные свойства. Гидроксильные группы неравноценны по своей реакционной способности: приблизительно 1,3% их («x»-группы) очень быстро сульфонируются и чрезвычайно чувствительны к повышенной т-ре и кислой среде. Значительная часть расхода S при варке древесины обусловливается присутствием углеводов. А. Хованская

17392. **О химизме варки соломы с бисульфитом кальция. Мартон, Кёбор, Аннуш** (A szalma kalciumbiszulfitos feltárásának kemizmusáról. Marton Istvánné, Kóbor Lídia, Annus Sándor), Papír-és nyomdatechn., 1955, **7**, № 2-3, 54—59 (венг.)

Содержание лигнина (Л) в пшеничной соломе 15,5—16,5%, рисовой 10—11%. При повышении т-ры сульфитной варки (конц-ия SO_2 3,45%, продолжительность 8 час., гидромодуль 1 : 10) резко повышается содержание S в твердой фазе (1 : 108 при 100°; 1 : 55 при 120°), а в щелоках соответственно 1 : 43 и 1 : 23. В начальный период варки (первые 2 часа, при 115°) происходит частичное сульфонирование Л, растворение гемицеллюлоз, в связи с чем в щелоке появляются сахара; в последующий период (от 2 до 8 час. варки) наблюдается возрастание сульфонирования Л, состав щелока изменяется сравнительно мало. При дальнейшем повышении т-ры скорость процессов увеличивается. Невозможность повысить т-ру варки выше 145° (из-за опасности получить черную варку) компенсируется увеличением времени обработки и повышением конц-ии SO_2. При конц-ии SO_2 4,25% отношение S : C в Л увеличивается до 1 : 33. Дальнейшее увеличение конц-ии SO_2 отношения S : C не изменяет, при конц-ии SO_2 в 5,44% содержание сахаров в щелоке достигает максимума (25,9%). Характер удаления метоксильных групп при варке древесины и соломы указывает на различие состава Л в этих материалах. При варке наряду с процессами сульфонирования важную роль играют процессы гидролиза, в результате которых в щелоке имеется много восстанавливающих в-в. Защитного действия Л при растворении гемицеллюлоз (Элиаберг) не обнаружено. Улучшение качества продукта при варке с Ca-солями (по сравнению с Na-солями), по видимому, объясняется различием pH (для щелока на кальциевом основании от 1,7—2,0 до 4—5 и на Na-основании от 3—4 до 6—7 во время варки). Г. Юдкович

17393. **Сульфитная варка с кислотой на аммониевом основании. Непенин Ю. Н., Орлова Т. Н.,** Бум. пром-сть, 1956, № 9, 3—6

Показано, что варка на аммониевом основании отличается равномерностью провара. Полученная целлюлоза (Ц) обладает чрезвычайно высокой вязкостью. Мягкая Ц, полученная при варке с 5%-ной к-той, имела вязкость по стандартному методу 900 *мпуав*, среднемягкая Ц 1400—1900 *мпуаз*, а образцы среднемягкой и жесткой Ц, сваренной на 7%-ной к-те, 2200—2800 *мпуаз*. Ц отличается хорошими механич. показателями. Содержание α-целлюлозы равнялось 88—89%, что объясняется относительно повышенным содержанием гемицеллюлоз. Конц-ия РВ в отработанном аммониевом щелоке более высокая при применении к-ты, содержащей больше SO_2 и меньше основания. Аммониевый щелок сбраживается несколько хуже, чем обычный. Барда, остающаяся после сбраживания щелоков на спирт, может успешно использоваться для удобрения почвы. А. Хованская

17394. **Старое и новое в технике сульфитных варок. II. В. Предварительная обработка по методу Виламо при сульфитных варках. Виламо, Ахо, Аунио** (Vanhaa ja uutta selluloosan keittotekniikasta. II. B. Sulfiittiselluloosakeiton suoritus soveltaen Vilamon esikäsittelymenetelmää. Vilamo Esko, Aho Osmo, Aunio Keijo), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 5, 216—222 (фин.; рез. англ.)

Исследовано влияние на процесс варки: размера щепы, т-ры, скорости поднятия т-ры в первой стадии варки, состава варочной к-ты, пропитки. Рассмотрены канадские методы ускорения варки и принцип метода Виламо, а также экономич. преимущества этого метода. Начало см. РЖХим, 1956, 11339. А. Хованская

17395. **Исследование процесса производства вискозных целлюлоз. I. Влияние качества щепы на свойства сульфитных вискозных целлюлоз. Сихтола, Сааринен, Вигрен, Ульманен, Саксен** (Investigations on the preparation of dissolving pulps. I. The influence of chip quality on the properties of Ca-bisulphite dissolving pulps. Sihtola Hannes, Saarinen Arvi, Wigren Gunnar, Ulmanen Tapio, Saxen Erik), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 11, 511—519 (фин.; рез. англ.)

Исследовано влияние характера измельчения щепы на качество вискозных целлюлоз (I), получаемых при сравнимых условиях сульфитной варки (бисульфит Ca) и отбелки. Щепа (из одной и той же древесины) для варок была взята: несортированная (машинной и ручной рубки); отсортированная (машинной рубки); наколотая в форме спичек из несортированной щепы; грубая и тонкая фракции мелких отходов сортирования. Изменения качества получаемых I контролировались по степени провара, вязкости, содержанию α-целлюлозы, экстрагируемых в-в, фракционному составу I и длине волокна. Качество I, получаемых при варках спичкообразной щепы, одинаково с качеством I из обычной щепы с некоторым снижением выхода при режиме варки для низковязких I. Качество I из любых раздробленных частиц древесины, получаемых в качестве отходов сортировки, хуже качества нормальных I. Грубая фракция опилок содержит достаточное кол-во материала, пригодного для произ-ва I. Кол-во мелкого волокна в I, получаемых при варках щепы машинной рубки выше, чем при варках щепы ручной рубки. Наличие мелочи снижает выход I. Фракционный состав I по степени полимеризации не оказывает заметного влияния на вязкость I. Результаты исследований представлены таблицами и диаграммами. М. Белецкая

17396. **Причины высокого содержания золы в вискозной целлюлозе. Шедо, Заложник, Славик** (Príčiny vzniku vysokého obsahu popolovín vo viskózovej celulóze. Šedo Anton, Záložník Emil, Slávik Ivan), Papíra celulosa, 1956, **11**, № 7, 151—153 (словац.; рез. русс., нем., англ.)

Исследованы причины необычно высокого содержания золы в вискозной целлюлозе. Установлено, что основными причинами этого являются плохое качество известняка и перепуск щелока из одного варочного котла в другой. Ю. Вендельштейн

17397. К кинетике и систематике щелочной варки буковой древесины. Я й м е, Л и х т (Beiträge zur Kinetik und Systematik des alkalischen Aufschlusses von Buchenholz. J a y m e G e o r g, L i c h t W e r n e r), Holzforschung, 1955, **9**, № 2, 33—48 (нем.; рез. англ.)

Проведена серия опытных варок с буковой обессмоленной древесной мукой. Расход NaOH в процессе натронных варок определяли кондуктометрич. титрованием. Для сульфатных варок, кроме того, использовали измененный метод Heath'а (основанный на взаимодействии Na_2S и Na_2CO_3 с NH_4Cl). Показано, что для успешной сульфатной варки миним. кол-во щелочи равно 1,74% Na_2S и 14,95% NaOH, или в сумме 16,7% активной щелочи, считая на NaOH, что совпадает с данными других авторов. Выделенные кол-ва лигнина и фурфурола соответствуют опубликованным ранее данным. Е. Калиновская

17398. Щелочные варки багассы для высокопрочных бумаг и вискозных целлюлоз. Н о л а н (The alkaline pulping of bagasse for high strength papers and dissolving pulps. N o l a n W i l l i a m J.), Paper Ind., 1955, **37**, № 1, 52—57, 59 (англ.)

Описаны условия обработки тростника для получения образцов багассы. Волокнистая масса (70—80% от исходного материала), полученная после измельчения и сортирования багассы, содержала 24%, лигнина и 24—25% пентозанов (П). Щел. варки проводили при конц-ии Na_2O 80—125 *г/л*, 5 мин., под давл. 5,625 *ат*. Полученная целлюлоза (Ц) содержала 92—96% α-Ц и характеризовалась низким содержанием П. Вискозную Ц получали при конц-ии Na_2O 80 *г/л* при 25%-ной сульфидности и давлении пара 8,8 *ат* в течение 10 мин., выход ее ~45% от волокнистой массы. Рекомендуется пятиступенчатая отбелка данной Ц (хлорирование, гипохлоритная обработка, хлорирование, экстракция разб. HCl, щел. экстракция), позволяющая получить Ц со степенью белизны, равной 84. Ц, пригодную для выработки бумаги, с повышенным содержанием П получали при варке со щелоком с низким содержанием хим. реагентов (Na_2O 35—19 *г/л*, сульфидность 25%), поддерживая в процессе варки соотношение щелока к массе 5,4 : 4 и 9,2 : 1. Выход Ц равнялся 60—63% от волокнистой массы, содержание П 24—23%, лигнина 2%. Ц из багассы отличается повышенными разрывной длиной, сопротивлением продавливанию и сопротивлением излому, но пониженным сопротивлением надрыву. Л. Михеева

17399. Отбелка крафтцеллюлоз. У а й л и (The bleaching of kraft pulps. W i l e y A. L.), Paper Ind., 1955, **36**, № 10, 1002—1003; South. Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18**, № 4, 64, 66, 68 (англ.)

Описан 6-ступенчатый процесс отбелки, применяемый на з-де фирмы Riegel Carolina Corp., для отбелки сульфатных целлюлоз. Большое значение для получения равномерной массы имеет качество исходного сырья (возраст древесины, размер щепы, засоренность, влажность), поступающего на варку, и условия варки. Стадии отбелки следующие: 1) хлорирование; газообразный хлор подводится в нескольких точках, конц-ия массы 3,5%, время отбелки 45—60 мин. при 30°; 2) щел. обработка 14—16%-ной массы при 65° в течение 45—60 мин., pH массы в конце обработки 10,5—11,0; 3) гипохлоритная отбелка при строго контролируемых условиях, конц-ия массы 14—16%, время 2—2,5 часа, при 35°, pH 9,5—10,0; получается белизна до 60; 4) вторая щел. обработка, аналогична первой; 5) вторая гипохлоритная отбелка аналогична первой. Белизна доводится до 70; 6) отбелка ClO_2; конц-ия массы 10—11%, время 2,5—3,0 час. при 65—70°; 7) промывка водой с SO_2 и щелочью до нейтр. реакции. Е. Каверзнева

17400. Влияние температуры, концентрации массы и pH при добелке гипохлоритом натрия хлорированной и обработанной щелочью сульфитной целлюлозы. Л е к а н д е р, С т о к м а н (Hypokloritblekning. Inverkan av temperatur, massakoncentration och pH vid slutblekning av en klorerad och alkalibehandlad sulfitmassa med natriumhypoklorit. L e k a n d e r K a r l-E r i k, S t o c k m a n L e n n a r t,), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 21, 775—785 (швед.; рез. англ., нем.)

Качество целлюлозы (Ц) улучшается при увеличении pH при отбелке до 11: увеличиваются белизна, вязкость, содержание α-целлюлозы и карбоксильных групп в Ц, содержание β-целлюлозы; медное число и пожелтение Ц уменьшаются. Т-ра отбелки в пределах до 60° незначительно влияет на свойства Ц. Скорость р-ции увеличивается в два раза с увеличением т-ры на 7°. Степень белизны Ц уменьшается с увеличением конц-ии массы (даже при тщательном перемешивании целлюлозной массы и хим. реагентов). Все свойства Ц интерполируются при потреблении 1,0% активного хлора и 0,2% остаточного хлора в р-ре. Л. Михеева

17401. Отбелка двуокисью хлора целлюлозы, применяемой для химической переработки. Р а п с о н (Chlorine dioxide bleaching of chemical pulps. R a p s o n W. H o w a r d), Paper Ind., 1955, **36**, № 10, 998—1000; Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18**, № 5, 84, 85, 86, 88, 89, 110 (англ.)

При отбелке целлюлозы (Ц) ClO_2 лучшая белизна достигается при проведении процесса при повышенной т-ре (60°). Оптимальные условия отбелки изучены на сульфитной и крафт-целлюлозе. Разобраны 4 типа р-ций, протекающих при действии ClO_2 на Ц. Большое значение имеет pH р-ра; оно не должно быть выше 9,5—10, так как при этом ускоряется р-ция образования хлорит и хлорат-ионов и ClO_2 начинает деструктировать Ц. При pH ниже 7 скорость р-ции уменьшается. Вязкость при отбелке при pH 5—8 снижается незначительно. В результате проведенных опытов показано, что максим. белизна достигалась при pH 6. Изучено влияние основных параметров на процесс отбелки при оптимальном pH 6. Установлено, что увеличение кол-ва ClO_2 (выше 0,6% от веса Ц) понижает степень белизны. В противоположность другим процессам беления повышение конц-ии ClO_2 не ускоряет р-ции ввиду ограниченной растворимости ClO_2 в воде. Для достижения максим. белизны при проведении процесса в производственных условиях рекомендуется отбеливать Ц ClO_2 в две стадии. При соблюдении оптимальных условий для каждой стадии отбелки можно отбеливать Ц без применения гипохлорита по следующей схеме: хлорирование, щел. обработка, отбелка ClO_2, щел. обработка и вторая отбелка ClO_2. Максим. белизны можно достигнуть, если совместить отбелку ClO_2 с последующей обработкой Ц р-ром гипохлорита в мягких условиях. Ц максим. белизны можно получить при ее обработке ClO_2 в нейтр. или слабощел. среде, с последующим подкислением до pH 4—4,5 и нагреванием; образующийся при подкислении хлорит активирует отбелку. При выработке Ц 80%-ной белизны без потери прочности рекомендуется 4-ступенчатая схема: хлорирование, обработка щелочью, гипохлоритная отбелка и добелка ClO_2. При применении для отбелки только гипохлорита для получения такой Ц требуется 7 стадий обработки. Ц, отбеленную ClO_2, используют для выработки ацетатов, вискозного волокна, пластмасс. А. Салова

17402. Двуокись хлора — новое отбеливающее вещество. Флис И. Е., Бум. пром-сть, 1956, № 8, 9—13

Описана добелка целлюлозы по схеме: хлорирование—промывка разб. р-ром NaOH или водой — добелка ClO_2. Показаны преимущества применения ClO_2 (ускорение процесса, упрощение производственной схемы, улучшение качеств. показателей белёной целлюлозы). Дан обзор свойств ClO_2, ее взаимодействия с другими белящими средствами и растительными волокнами, а также способов ее получения. Библ. 17 назв. А. Х.

17403. Непрерывная отбелка жидкой древесной массы перекисью водорода. Тумбин П. А., Бум. пром-сть, 1956, № 8, 16—17

Древесная масса наивысшей степени белизны была получена в лабор. условиях при 3%-ной конц-ии массы, 4-х час. отбелке, конц-иях в массе (в *г/л*): H_2O_2 1,54; NaOH 0,77; $Na_2O \cdot nSiO_2$ 0,60; pH в начале отбелки 9,3; в конце 6,2. Непрерывная отбелка древесной массы в производственных условиях осуществлена на Камском комбинате. Приведены схема непрерывной отбелки и ее результаты. А. Хованская

17404. Сравнение целлюлозы, получаемой из побегов старого и молодого бамбука. Ду Ши-хуа (老竹紙漿與嫩竹紙漿比較研討. 杜時化), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 10, 452—455 (кит.)

17405. Структурные элементы природной целлюлозы в растворах высокомолекулярной целлюлозы. Дольмеч (Native Strukturfragmente in hochpolymeren Zelluloselösungen. Dolmetsch H.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 8, 766—771 (нем.)

Исследована под микроскопом тонкая структура волокон древесной и хлопковой целлюлозы (Ц) в процессе набухания, растворения и выделения из р-ров. Набухание и растворение производили в 0,1 *M* и 0,5 *M* р-рах куприэтилендиамина, медноаммиачном р-ре и в конц. H_3PO_4. После растворения и выделения Ц из очень разб. р-ров (0,05—1%) обнаружены элементы тонкой структуры, идентичные элементам природной Ц, фибриллам, т. е. цепевидные образования (диам. ~0,3 μ), состоящие из отдельных зернообразных частиц. Приведена подробная рецептура приготовления препаратов для микроскопич. исследований и микрофотоснимки. А. Яшунская

17406. Молекулярный вес α-целлюлозы из джута и других ему подобных волокнистых материалов. Чаттерджи, Пал, Саркар (Molecular weight of α-cellulose from jute and allied long fibers. Chatterjee H., Pal K. B., Sarkar P. B.), Text. Res. J., 1954, **24**, № 1, 43—52 (англ.)

Показано, что целлюлоза деполимеризуется в различной степени в зависимости от способа обработки и исходного материала. Определена вязкость 0,5%-ных медноаммиачных р-ров 17 образцов джутовой и хлопковой целлюлоз. На основании полученных данных предложено ур-ние для подсчета приведенной вязкости из относительной вязкости $\lg \eta_{0,5} = 0{,}03286 + 0{,}16348\ [\eta]$. Н. Маят

17407. Извлечение химических реагентов из отработанного сульфитного щелока посредством пиролиза. Часть I Пиролиз сухого щелока в псевдоожиженном слое. Рабинович, Говен (Chemical recovery from sulphite waste liquor by pyrolysis. Part I. The batch fluidized pyrolysis of dried liquor Rabinovitch W., Gauvin W. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 13, 118—124 (англ.)

При пиролизе порошка, полученного при упаривании отработанного сульфитного щелока на кальциевом основании (сушка методом распыления) в среде CO_2, азота, дымовых газов, циркулирующих газообразных продуктов р-ции и водяного пара, образуются SO_2, H_2S, CO_2, H_2, CO, предельные и тяжелые углеводороды, а также твердый коксообразный остаток в кол-ве ~50% от загрузки с небольшим кол-вом масел и смол. При пиролизе в среде CO_2, N_2 и циркулирующих газообразных продуктов р-ции максим. кол-во серы в виде SO_2 и H_2S (~70—73% от первоначального содержания), извлекается при 300°; оптимальная т-ра при пиролизе с водяным паром 450°. Характер основания щелока оказывает незначительное влияние на выход продуктов и их состав. Л. Михеева

17408. Упаривание сульфитного щелока. Брунес (Nytt om sulfitlut. Brunes B.), Svensk papperstidn, 1954, **57**, № 9, 317—330 (швед.; рез. англ., нем.)

Сравнивается аппаратура, применяемая для упаривания сульфитных щелоков на кальциевом основании; приведена схема; отмечается необходимость отделения щелока от выдуваемой целлюлозы без его существенного разбавления. Разработан метод для одновременного упаривания щелока и перегонки спирта. М. Нагорский

17409. Печь Лоддби. Симмонс (The Loddby cyclone burner. Simmons Torsten), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 1, 108—110 (англ.)

Предусматривается сжигание сульфитных щелоков на кальциевом основании без использования другого топлива. Даны схемы устройства печи Лоддби и ее краткое описание. Г. Брахман

17410. Применение термокомпрессора при упаривании сульфитных щелоков. Сёльвберг (Sulfittinndampning ved hjelp av varmepumpe. Sølvberg Kjell), Norsk skogind., 1954, **8**, № 11, 415—424 (норв.; рез. англ.)

17411. Предотвращение образования накипи при выпаривании сульфитно-спиртовой барды. Зайцев Б. М., Садовый И. Е., Зобов А. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, **12**, 208—212

Для предотвращения накипи рекомендуется введение обожженного гипса (затравка). Гипс тонко измельчают, затворяют 30 мин. примерно в 10-кратном кол-ве холодной воды (полугидрат при этом превращается в бигидрат) и задают в мешалку в виде гипсового молока перед выпаркой или в выпарные аппараты в момент начала циркуляции выпариваемой барды. Действие затравки было проверено в лабор., полузаводских и заводских условиях при 110—112°. На выпарной установке Краснокамского з-да в 1954 г. за 53 дня было выпарено ~10 000 $м^3$ барды, с добавкой гипса 0,7 *г/л* и поверхность нагрева осталась совершенно чистой. Приведен режим питания выпарной установки бардой, затравкой и обогревающим паром. При применении свежеприготовленного гипса (нейтр-ция извести H_2SO_4) можно сократить расход затравки до 0,2 *г/л* барды. Г. Ошмян

17412. Испытание укрупненной барботажной установки для получения сульфитной кислоты. Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д, Балмасов Е. Я., Крапивин И. Н., Кузнецова А. Г., Шарапова З. И., Бум. пром-сть, 1956, № 3, 11—13

Укрупненная барботажная колонна (БК) (внутренний диам. 570 *мм*) состоит из чугунных царг, футерованных внутри асбовинилом; между фланцами царг зажаты ситчатые тарелки (диам. отверстий 6 *мм*) из листового винипласта толщиной 8 *мм*; расстояние между тарелками 250 *мм*. БК подключается к действующей башне Гиллера. Производительность БК 150—300 $м^3$ к-ты в сутки. Газ, поступающий в БК, содержал 10—11% SO_2, к-та из БК содержала 3,1—3,3% общего и 61—63% свободного SO_2 при т-ре к-ты 26°. Если содержание SO_2 в газе на выходе из БК не превышает 0,1—0,2%, осадок моносульфита Ca на верхней тарелке не образуется. Предусматривается получение к-ты из необожженного

дробленого известняка. Рекомендуется применять БК с несколькими ситчатыми тарелками для укрепления сульфитной к-ты, выходящей из турм или башен Гиллера. См. РЖХим, 1956, 38400. Л. Михеева

17413. **Классификация вибрационных сортировок.** **Ванчаков В. М.**, Бум. пром-сть, 1956, № 8, 13—14

Предложен принцип и схема классификации вибрационных сортировок (форма сита, устройство для колебания, направление потока сортируемой суспензии). Предлагаемая классификация указывает на конструктивные особенности вибрационных сортировок и узлоловителей. А. Хованская

17414. **Быстрое определение смолы в вискозной целлюлозе. Юлландер, Ольссон** (Rapid determination of resin in dissolving pulp. Jullander Ingvar, Olsson Bertil), Svensk papperstidn., 1954, 57, № 5, 151—158 (англ.; рез. нем., швед.)

Разработан колориметрич. метод. Г. Б.

17415. **Об определении содержания карбоксильных групп в целлюлозе. Яйме, Нёйшеффер** (Über die Bestimmung des Carboxylgruppengehaltes von Zellstoffen. Jayme Georg, Neuschäffer Karlheinz), Das Papier, 1955, 9, № 7—8, 143—152 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены различными методами сравнительные определения содержания COOH-групп в шести различных целлюлозах (I) (белёные и небелёные сульфитные и сульфатные). Исследованные I содержат от 0,1 до 0,6 % COOH-групп Перед определением I обеззоливают разб. р-ром HCl или водой, насыщ. CO_2. Последний метод длителен, но может быть ускорен предварительной обработкой I р-ром HCl. Определение COOH-групп декарбоксилированием (улавливание CO_2 при кипячении I с 12%-ным р-ром HCl) дает завышенные значения для белёных I. Повышенные значения содержания COOH-групп получены также для всех исследованных I по методу с метиленовой голубой по Давидсону. Остальные методы, как основанные на обменной р-ции (кальциевоацетатный метод с различными модификациями, метод Вильсона, метод Ант — Вуоринена), а также метод обратного определения с метиленовой голубой по Веберу дают сравнимые значения содержания COOH-групп; кальциевоацетатный метод дает несколько пониженные значения; метод Вебера — несколько повышенные. По методу Ант — Вуоринена (обеззоливание насыщ. водн. р-ром CO_2 и титрование 0,001 н. р-ром NaOH выделяемых H-ионов после действия на I 0,1 н. р-ром NaCl) получают хорошо воспроизводимые результаты, однако метод трудоемок и требует сложной аппаратуры. Для применения рекомендуются кальциевоацетатный метод с использованием спец. смешанного индикатора, метод Вильсона (титрование 0,01 н. р-ром HCl по метилроту после обработки I р-ром NaCl забуфференным $NaHCO_3$), а также метод Вебера как сравнительно простые и быстрые. А. Яшунская

17416. **Объемное определение набухания вискозной целлюлозы. Кубелка** (Objemové stanovení naśklivosti viskosové celulosy. Kubelka V.), Papir a celulosa, 1956, 11, № 8, 165—167 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Для определения набухания предлагается более простой метод и более дешевый прибор, чем применяемый по стандарту Чехосл. республ. По предлагаемому методу требуется только одно взвешивание; результаты получаются сравнимые, но на 15% выше, чем при определении по стандартному методу. Метод пригоден для текущего контроля в небольших лабораториях. А. Хованская

17417. **Определение фенольных групп лигнина. Энквист, Альм, Хольм** (Some experiments concerning the acidic groups of lignin. Enkvist Terje, Alm Bjarne, Holm Björn), Paperi ja puu, 1956, 38, № 1, 1—6, 8, 12 (англ.)

В различных препаратах лигнина (Л) и модельных в-вах определяли фенольные и сильнокислые группы потенциометрич. титрованием в р-рах этилендиамина и диметилформамида и сравнивали с результатами, полученными по другим методам (титрование в воде или спирте, колориметрич. определение с р-ром фосфоровольфрамата по методу Folin-Denis и растворение в р-ре NaOH, осаждение с $BaCl_2$ с обратным титрованием после центрифугирования). Протолигнин древесины ели (лигнин Björkman'а), очищ. лигносульфоновая к-та и тиогликолевый кислый Л содержали 0,35—0,39 фенольных гидроксилов на фенилпропановую единицу Л. Различные фракции тиолигнина, полученные варкой древесины ели с р-ром NaHS при pH 8,5 и 100°, содержали 0,59—0,66 фенольных гидроксилов (образование фенольных гидроксилов в процессе варки). При варке Л с р-ром NaOH даже при 160° новые фенольные гидроксилы не образовались. Сульфатный и щел. Л в различных стадиях варки содержали 0,72—1,04 и 0,68—0,77 фенольных гидроксилов на фенилпропановую единицу. Природный Л Браунса и солянокислотный Л содержали 0,58 и 0,49 фенольных OH-групп. М. Чочиева

17418. **Некоторые соображения по проницаемости, фильтрации и текучести. Уитни, Ингмансон, Хан** (Some aspects of permeation, filtration, and fluidization. Whitney Roy P., Ingmanson W. L., Han S. T.), Tappi, 1955, 38, № 3, 157—166 (англ.)

Рассмотрены вопросы прохождения жидкости через пористую среду, в частности проницаемость, фильтрация и текучесть массного потока в процессе формования бумажного полотна. Обсуждена обоснованность ур-ния Козени-Кармана, а также влияние удельной поверхности или удельного объема на удельное сопротивление массы фильтрации, влияние направлений и динамики движения потока массы на ее способность обезвоживаться. М. Белецкая

17419. **Распределение волокон по длине, показатель длины волокон и физические свойства бумаги. Надельман, Шмут, Краске, Ларсон** (Faserlängenverteilung, Faserlängenkennzahl und physikalische Eigenschaften von Handblättern. Nadelman A. H., Schmut R., Kraske D. J., Larson R. I.), Österr. Papier-Ztg, 1954, 60, № 3, 13, 15 (нем.)

Отмечено, что показатель длины волокон является чувствительным мерилом степени размола материала; прочность бумаг из различных фракций, полученных в результате ситового анализа, приближается к некоторой константной величине; прочность бумаг, изготовленных из всей массы материала, при увеличивающейся степени размола непрерывно изменяется. Г. Брахман

17420. **Достижения в области производства сукон для бумажной промышленности.** — (Progrese recente in domeniul tabricării tlanelelor pentru industria de hîrtie.—), Ind. lemn. celul. şi hîrt., 1956, 5, № 5, 226—230 (рум.; рез. русс., нем.)

Рассмотрен механизм удаления воды в сушильной части бумагоделательных машин и роль сукон в этом процессе. Отмечено применение синтетич. волокна при произ-ве сукон бумагоделательных машин. А. Х.

17421. **Упаковочная бумага. Огару** (Hîrtii de ambalaj tratate. Ogaru M.), Standardizarea, 1956, 8, № 5, 35—37 (рум.; рез. русс.)

Дана классификация упаковочной бумаги, ее технич. показатели и области применения. А. Х.

17422. **Бумага с покрытием из полимеров в качестве упаковочного материала. Хаген** (Kunststoff-beschichtete Papiere als Verpackungs-Material. Hagen G.),

Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 2, 104—108 (нем.)

17423. **Ацетилированная бумага в качестве изоляционного материала для электротехники. Д и т е р л е** (Acetyliertes Papier als Isoliermaterial für die Elektrotechnik. D i e t e r l e W.), Bull. Schweiz. elektrotechnik. Vereins, 1955, **46**, № 22, 1045—1065 (нем.; рез. франц.)

17424. **Производство бумаги, подобной пергаменту. К о л** (La fabrication du papier simili sulfurisé (greaseproof). C o l e E d w i n J.), Papeterie, 1955, **77**, № 5, 317, 319 321, 323, 325 (франц.)

Даны рекомендации по выбору, размолу целлюлозы и отливу бумаги, обеспечивающие улучшение качества бумаги, подобной пергаменту. М. Белецкая

17425. **Использование алюмината натрия в бумажном производстве. Часть I. Влияние добавок алюмината натрия на удерживаемость волокна и наполнителей непроклеенной массой. П л ё ц, Ш е й р и н г** (Die Anwendung von Natriumaluminat bei der Papierherstellung. I. Die Beeinflussung der Retention bei Stoffmischungen ohne Leimzusatz. P l o e t z T h e o d o r, S c h e u r i n g L u d w i g), Das Papier, 1955, **9**, № 13—14, 311—316 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что введение в бумажную массу (70% древесной массы + 30% целлюлозы) алюмината натрия (I) повы ает удерживаемость наполнителя и мелочи. Удерживаемость значительно выше в массах, содержащих $Al_2(SO_4)_3$ (**II**), чем без него. Добавление NaOH в бумажную массу, содержащую **II**, обеспечивает также повышение удерживаемости наполнителей, но действие щелочи значительно менее эффективно, чем действие I. Оптимальный pH для удерживаемости 4,5. При добавлении 0,5—1% **I** в массу, содержащую **II**, общая удерживаемость увеличивается на $\sim$2%, а удержание наполнителя (каолина) примерно на 6%. М. Белецкая

17426. **Проклеивающие вещества, краски и химикалии в бумажной промышленности. Н е м е ш** (Ragasztók, festékek és vegyszerek a papírfeldolgozóiparban. N e m e s A n d o r), Papier- és nyomdatechn., 1956, **8**, № 5, 157—159 (венг.; рез. русс., нем.)

Указаны в-ва, применяемые для проклейки, связующие (крахмал и его производные, казеин, цеин, соевый протеин, полиэфиры, некоторые эфиры целлюлозы, поливиниловые спирты) и краски (для глубокой и поверхностной печати, копировальной бумаги). А. Х.

17427. **Абсорбция воды и набухание строительных картонов. Х е л ь г е** (The influence of water quality on water absorbtion and thickness swelling of fibre building boards. H e l g e K.), Norsk skogind., 1956, **10**, № 3, 96—97 (англ.; рез. норв.)

Образцы различных картонов после их кондиционирования в течение 96 час. на воздухе 65%-ной относительной влажности при 20° погружали в воду различного качества и с различными pH (водопроводную; дистилл., содержащую 30 *г/л* NaCl; жесткую, содержащую 130 *мг/л* извести с pH 9,0, и буферные р-ры с значением pH 2,5—8,0). После выдерживания образцов картона в пробах воды (в течение 2—24 час., при 20°) и осушения их определяли кол-во абсорбированной воды в образцах и изменения их толщины. Установлено, что если pH воды не превышает 6,8 (для любого состава воды) величины абсорбции воды картоном и степень набухания его (в %) не изменяются. При pH $>$7 заметно увеличивается абсорбция воды, миним. ее значение наблюдается при использовании воды, содержащей NaCl. Абсорбция воды и набухание картонов почти одинаковы при погружении образцов картона в водопроводную и дистилл. воду. При pH воды $<$7 максим. величина абсорбированной воды (погружение на 24 часа) составляла $\sim$25,9%, при изменении толщины картона на $\sim$17,5%. С повышением pH воды до 8—9 отмечается значительное увеличение абсорбции и набухания картона. Рекомендуется при разработке стандартных методов определения набухаемости картонов предусмотреть использование дистилл. или обычной водопроводной воды (с pH ниже 7). М. Белецкая

17428. **Строительный картон и его производство. Л и и р и** (Kuitulevyt. L i i r i O s m o), Tekn aikakauslehti, 1955, **45**, № 14—15, 311—316 (фин.; рез. англ.)

Описаны основные принципы произ-ва строительного картона. Методы произ-ва отличаются по способу размола, формования (мокрое, полусухое, сухое) и прессования (мокрое и сухое). Приведены характеристики различных видов картона. Л. Михеева

17429. **Сухой и полусухой способы получения волокнистых плит и исследование водорастворимых составных частей. З а н д е р м а н, К ю н н е м е й е р** (Stand der neuen Verfahren zur Herstellung von Faserplatten nach dem Trocken- und Halbtrocken- (dry und semi-dry) Prozeß und Versuche über die wasserlöslichen Anteile. S a n d e r m a n n W i l h e l m, K ü n n e m e y e r O t t o), Das Papier, 1956, **10**, № 13—14, 287—294 (нем.; рез. англ., франц.)

Сухой и полусухой способы изготовления жестких волокнистых плит имеют значительные преимущества по сравнению с применявшимся ранее мокрым способом изготовления подобных плит. Произ-во плит по этим способам не зависит от наличия воды и может быть организовано при любом лесопильном и другом з-де, вместо воды можно использовать воздух. Указанные способы описаны и сопоставлены между собою. Приведены результаты опытов по использованию водорастворимых составных частей, получающихся в дефибрере при новых способах произ-ва. В дефибрере образуются сахара (глюкоза, ксилоза, галактоза и рибоза), которые вымываются при мокром процессе, при сухом и полусухом они превращаются в полисахариды. Г. Брахман

17430. **Возможности использования отсасывающего вала при выработке на больших скоростях тонких и полутонких бумаг. Э к р е м а н** (Les possibilités d'utilisation du pick-up aspirant pour la fabrication à grande vitesse des papiers fins et mi-fins. E c r e m e n t M.), Paperterie, 1955, **77**, № 7, 489 (франц.)

17431. **Применение приборов на бумажной фабрике. У а г н е р** (The use of instruments at Newton Falls. W a g n e r A l f r e d W.), Tappi, 1955, **38**, № 5, 139A—141A (англ.)

Освещена схема размещения контрольно-измерительных приборов на бумажной ф-ке Ньютон Фоллс при регулировании pH массы, влажности и веса 1 $м^2$ бумаги на бумагоделательной машине, при удалении печатной краски с макулатуры и в процессе мелования бумаги на машине. Приведены методы контроля и способ использования их для автоматизации управления М. Белецкая

17432. **Непрерывный контроль с помощью β-лучей толщины листа в производстве бумаги для шлифовальных шкурок. Ш в е д л е р** (Laufende Überwachung der Schleifpapierherstellung durch Flächengewichtsmessung mit Betastrahlen. S c h w e d l e r G.), Metalloberfläche, 1954, **A8**, № 7, A105—A107 (нем.)

Описан прибор для непрерывного определения толщины бумажного полотна, работа которого основана на ослаблении интенсивности пучка лучей радиоактивных Tl^{204} и Sr^{90}. Показания прибора непрерывно записываются на ленту. Г. Сухов

17433. **Метод и аппаратура для испытания картона на смятие и изгиб. П а р о н е н** (A method and an apparatus for evaluation of the Creasing and bending properties of paperboard. P a r o n e n J a a k k o), Paperi ja puu, 1954, **36**, № 12, 485—489 (англ.)

Образец картона шириной 10 *см* укрепляется на неподвижной матрице и изгибается посредством движущегося пуансона (прибор имеет несколько пуансонов

различных размеров и формы, обеспечивающих соответствие с практич. условиями). Глубина прогиба увеличивается постепенно и образец осматривается после изгиба на 180°. Таким образом определяется наименьшая (D_1) и наибольшая глубина изгиба (D_2), в пределах которых возможен изгиб образца без разрушения. Качество образца по отношению к изгибу определяется в процентах по ф-ле: $D_2 - D_1/T \cdot 100$, где T — толщина образца. Л. Михеева

17434. Точность технических измерений при исследовании свойств бумаги. Брехт, Корнер (La précision des mesures techniques dans l'examen des propriétés du papier. Brecht Walter, Korner Ludwig), Papier, carton et cellulose, 1955, 4, № 1, 71—76 (франц.)

17435. rH в целлюлозно-бумажном производстве. Применение и определение. Матагрен (Le rH en papeterie, Interventions et déterminations. Matagrin Am.), Papeterie, 1954, 76, № 4, 222—225, 227 (франц.)

17436. Определение влажности бумаги. Лайн (Moisture testing of paper. Line J. D.), Tappi, 1954, 37, № 5, 177A—178A (англ.)

Сопоставлены результаты определения влажности: 1) весовым методом (TAPPI T412—53); 2) всевозможными влагомерами (лабораторные и производственные); 3) непрерывным методом при помощи приборов, установленных на бумагоделательной машине. П. Брахман

17437. Новые методы испытания лоска бумажной продукции. Хантер (New gloss tests of paper products. Hunter Richard S.), Tappi, 1955, 38, № 1, 17—24 (англ.)

Степень лоска различных бумаг (с поверхностным покрытием, без покрытий), парафинированных бумажных стаканчиков и др. измеряют методами TAPPI T424 *m*-45; T480 *m*-51 (измерение под углом 45°). Измерение лоска поверхности глазированного картона со спец. покровным слоем ведут под углом 60°. Описан новый прибор (многоугольный) для упрощения произв-ва испытаний. Е. Гурвич

17438. Влияние скорости испытания при определении прочности на изгиб изоляционного картона. Льюис (Effects of speed of test on bending strength of insulation fiberboard. Lewis Wayne C.), Tappi, 28, № 2, 65—68 (англ.)

Уточнено время, потребное для одного испытания, и величина отклонений при увеличении времени определения, с учетом толщины картона (прочность изоляционного картона падает с увеличением времени испытания). Результаты опытов позволили внести уточнения в метод T—1003 *sm*-53 (определение сопротивления изоляционного волокнистого картона изгибанию). М. Белецкая

17439. Влияние изменений влажности на стандартные методы определения прочности картона. Часть I. Шёнберг (The effect of moisture variation upon standard corrugated test procedures. Part I. Schoenberg William), Tappi, 1954, 37, № 6, 196A—204A (англ.)

При определении прочности картона, изготовленного из различного сырья (соломенная целлюлоза, крафт-целлюлоза, полуцеллюлоза) на различных аппаратах (принцип их действия: раздавливание кольцом, под грузом ~340 *кг*, сопротивление на разрыв, прочность при рифлении), для получения воспроизводимых результатов необходимо иметь определенный предел колебаний влажности испытуемого образца, различный для разных приборов. Увеличение влажности картона свыше 9% сопровождается падением показателей прочности, определяемой на любом приборе. Приведены фотографии приборов и методы испытаний. М. Белецкая

17440 К. Кровельный картон. [Свойства и изготовление]. Грибов Е. И. М., Промстройиздат, 1956, 208 стр., илл., 8 р. 25 к.

17441 Д. Рентгенографическое исследование под малым углом целлюлозы и нитратов целлюлозы. Зембах (Röntgenkleinwinkelmessungen an Cellulose und Cellulosenitrat. Sembach Hartmut. Philos. Diss., Graz, 1956, 93, 4 Bl. — Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 10, 11 (нем.)

17442 Д. Исследование диэлектрических свойств целлюлозы, в частности системы целлофан — вода. Мус (Dielectric investigations of cellulose with special consideration of the cellophane-water system. Muus L. T., Doktor afhandling. Danmarks tekniske Højskole, 27. maj. 1955), Kemisk, 1955, 36, № 5, 39—40 (дат).

17443 П. Экстрагирование гемицеллюлоз. Вулф, Каннон, Мак-Макстерс (Extracting hemicelluloses. Wolf Michael J., Cannon John A., MacMasters Majel M.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2709699, 31.05.55

Нагревают початки кукурузы в водн. щел. среде при 90—115° и pH 9—13 в течение времени, достаточного для растворения присутствующих в них гемицеллюлоз (ГЦ), и удаляют затем ГЦ экстракцией. А. Хованская

17444 П. Способ удаления кислот и очистки гидролизатов древесины. Апель, Рёслер (Deacidification and purification of wood sugar solutions. Apel Alfons, Roessler Georg). Канад. пат. 516843, 27.09.55

Сырой р-р сахаров, полученный гидролизом древесины, для освобождения от к-т и очистки пропускают через анионообменник для удаления коагулирующих в-в, содержащихся в р-ре, и уменьшения его кислотности; для удаления катионов из вытекающей из анионообменника жидкости последнюю пропускают через катионообменник и через второй анионообменник для удаления к-т, выделившихся в катионообменнике. Для растворения необратимых осадков применяют гипохлорит Na или смесь аммиака с перекисями. Ю. Вендельштейн

17445 П. Получение отбеленной сульфитной целлюлозы высокой прочности из лиственной древесины. Хеглунд (Producing bleached sulphite pulp with high strength properties from hardwoods. Hägglund Erik K. M.) [Mo Och Domsjö Aktiebolag]. Пат. США 2719788, 4.10.55

Лиственную древесину с соответствующей степенью измельчения варят с р-ром $Ca(HSO_3)_2$ при 110—120° в течение 4—12 час., достаточных для получения сваренной и измельченной целлюлозной массы с 50—60%-ным выходом от веса взятой абсолютно сухой древесины и содержащей ⩾30% гемицеллюлозы от их содержания в исходной древесине; полученную массу диспергируют в воде и отбеливают (1-я стадия) путем хлорирования элементарным Cl_2 в кол-ве ~1,3-кратным числу Roe, промывают р-ром щелочи при повышенной т-ре и окончательно отбеливают (2-я стадия) при конц-ии массы ~5% в кислой среде с помощью хлорита или ClO_2, содержащих в кол-ве ~1,5% активного Cl, считая на целлюлозу, промывают и получают отбеленную целлюлозу с прочностью на растяжение ~10 000—11 000 *м*, относительным сопротивлением продавливанию 60—70, соответствующим размолу 40—45° ШР, и белизной ⩾80% G. E. Ю. Вендельштейн

17446 П. Способ и аппараты для приготовления и очистки волокна из целлюлозусодержащего материала. Кемпбелл, Кемпбелл (Method and apparatus for the preparation and refining of fibres from cellulosic fibrous material. Campbell R. C., Cam-

b e l l D.). Англ. пат. 710691, 16.06.54 [Chem. Zbl., **126**, №, 8, 1874 (нем.)]

При получении и очистке целлюлозы, особенно для произ-ва бумаги, хлопок, солому или древесину варят в течение нескольких минут под давл. 1,4—2,1 ат. затем уплотняют (в котле или вне его) или отсасывают под вакуумом ⩾127 *мм* рт. ст. Этот процесс повторяют для соломы 3 раза, для древесины 5—6 раз. Перед началом варки удаляют воздух; полученную массу отбеливают. А. Бегун

17447 П. Обработка растительного волокнистого материала газообразным хлором. Б е к к е р (Treating vegetable fibrous material with chlorine gas. B e c k e r F r e d e r i c k G e o r g e L u c a s) [Cellulose Development Corp. Ltd.]. Пат. США 2730426, 10.01.56

В процессе двухстадийной обработки газообразным Cl_2 растительной волокнистой целлюлозной массы (I), с понижением конц-ии I в 2-й стадии, патентуется непрерывная обработка газообразным Cl_2 в 1-й стадии при конц-ии I 10—40% в течение 10—45 мин., после чего I, без дополнительной обработки, переводят во вторую башню, где разбавляют до конц-ии волокна ниже 10% (5—3%) и продолжают обработку газообразным Cl_2 в течение до 1 часа, причем кол-во вводимого газа, по крайней мере в 1-й стадии, должно быть достаточным для получения кислотности массы от 10 до 40 *г/л* HCl. Также может быть использована ClO_2, SO_2. Подробно описана аппаратура и приложены ее чертежи. Ю. Вендельштейн

17448 П. Состав из простых эфиров целлюлозы. Д ж о н с (Cellulose ether compositions. J o n e s J o h n E.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 505699, 7.09.54 (англ.)

В состав входит этилцеллюлоза, растворимая в несмешивающихся с водой органич. р-рителях, содержащая ⩾2 этоксильных групп на элементарное звено $C_6H_{10}O_5$ и 0,05—0,5% (от веса этилцеллюлозы) N,N диэтилэтилендиамина или алкилен- или фенилендиамина, содержащего ⩾2 N-алкилгрупп, каждая из которых содержит менее 7 атомов углерода. Может также применяться тетра (N-алкил)-фенилендиамин. Вместо этилцеллюлозы можно исходить из других простых эфиров целлюлозы, содержащих ⩾2 алкильных групп на одно элементарное звено $C_6H_{10}O_5$. П. Черкасская

17449 П. Получение простых эфиров целлюлозы. Д а у н и н г, Д р у и т т (Manufacture of cellulose ethers. D o w n i n g J o h n, D r e w i t t J a m e s G. N.) [British Celanese Ltd]. Канад. пат. 510919, 15.03.55

Листы целлюлозы (Ц) пропитывают р-ром NaOH, избыток которого удаляют прессованием так, чтобы содержание NaOH в листах было менее 5 молей на 1 моль Ц (напр., 2,1—2,6 молей). Полученную щел. Ц измельчают до получения массы упаковочной плотностью выше 240,42 *кг* на 1 *м*³, в которой отдельные частички должны иметь поверхность 6,4516 — 38,71 *см*². Смешивание измельченной щел. Ц с алкилхлоридом, содержащим 1—3 атомов углерода (напр., хлористый метил) в молекуле, проводят в жидкой фазе до получения водорастворимой алкилцеллюлозы; алкилхлорид в течение р-ции поддерживают в жидкой фазе. Упаковочная плотность алкалицеллюлозы может быть 288,51—480,84 *кг/м*³. Л. Михеева

17450 П. Способ получения водной дисперсии простого эфира целлюлозы (Methods of forming a water dispersion of a cellulose ether) [Canadian General Electric. Co. Ltd]. Англ. пат. 734719, 3.08.55

Для получения водн. дисперсии простого эфира целлюлозы (I), напр. метил- или оксиэтилцеллюлозы, суспензию I в органич. диспергирующей среде, смешивающейся с водой, в которой I не набухает, быстро и при энергичном размешивании вливают в воду. Диспергирующей средой может быть спирт метиловый, этиловый или изобутиловый или ацетон. К указанной дисперсии I прибавляют MgO, чтобы получить огнеупорное покрытие для металлич. листов. Ю. Вендельштейн

17451 П. Производство нитратов целлюлозы (Production of nitrocellulose) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 163972, 21.07.55

Для произ-ва из сульфитной древесной листовой целлюлозы нитрата целлюлозы, который быстро растворяется в р-рителях и имеет форму нитрованного хлопкового линтера, нитруют древесную листовую целлюлозу, в виде отдельных кусочков, затем добавляют воду для получения суспензии, эту массу пропускают между двумя вращающимися одна относительно другой поверхности, причем зазор между плоскостями таков, что обеспечивает разбивание кусочков нитрованной древесной целлюлозы на волокна без их существенного изменения; затем снижают вязкость и стабилизируют сепарированные волокна нитрата целлюлозы. А. Яшунская

17452 П. Способы обработки отработанных щелоков, полученных при разложении одревесневшего целлюлозусодержащего материала (Methods of treating the waste liquors obtained in the decomposition of lignified cellulose-containing materials) [Institut International Financier]. Англ. пат. 723412, 9.02.55

Патентуется способ обработки (с последующей регенерацией получаемых щел. сульфитов) отработанных сульфитных щелоков (СЩ). Лигносульфоновую к-ту (I), содержащуюся в СЩ, сначала десульфонируют прибавлением р-ра гидроокиси щел. металла при т-ре выше 100° для полного десульфонирования, после чего десульфонированный лигнин (Л) осаждают из получаемого щел. р-ра прибавлением к нему H_2SO_3 и отделяют осажденный Л от р-ра, причем десульфонирование проводят при такой т-ре и с таким кол-вом гидроокиси щел. металла, чтобы Л полностью осаждался и получался в виде плавящегося в кипящей воде продукта и чтобы не образовывались растворимые в воде продукты разложения Л, не осаждаемые H_2SO_3. Осаждение Л производят таким кол-вом H_2SO_3, что при прибавлении H_2SO_4 к фильтрату от осажденного Л не происходило выделения осмоляющихся органич. в-в. Отделенный р-р можно применять для повторного разложения древесины. В качестве десульфонирующего агента применяют гидроокиси Ca, Ba, Li, K, Na или тетраметиламмония, к которым можно добавлять карбонаты. К десульфонирующему р-ру можно добавлять р-рители Л, напр., фенолы, амины или спирты. Если I содержится в СЩ в виде Ca-соли, то предварительно путем осаждения удаляют Ca. Осаждение Л можно проводить в несколько стадий при постепенном понижении т-ры и повышении кислотности с отделением различных фракций Л, напр., осаждают Л сначала при 80° и pH 6, следующую фракцию Л при 15—20° и pH 3. Можно осаждать H_2SO_3 тонкую дисперсию обработанного щелочью р-ра I. Для повторного применения фильтрата от осажденного Л к нему добавляют NaOH или добавлением извести превращают в бисульфат Ca и сульфит и NaOH. Р-р можно концентрировать для кристаллизации солей. Напр., СЩ обрабатывают Na_2SO_4 для удаления Ca и десульфонируют с помощью NaOH при 175°, Л осаждают H_2SO_3, отфильтрованный р-р обрабатывают негашеной известью и регенерируют NaOH. Ю. Вендельштейн

17453 П. Обработка сульфитных щелоков. С в а н ё (Sulfite waste disposal. S v a n o e H a n s). Пат. США 2698225, 28.12.54

Сульфитные щелока, содержащие 5—15 вес. % органич. и неорганич. в-в, при упаривании до содержания сухих в-в в кол-ве от 50 до 65 вес. % проходят через замкнутую циркуляционную систему с зонами подогрева, упаривания и десуперсатурации. Для предотвращения накипи в зоне подогрева предусмотрена подача

конц. шлама, содержащего кристаллы сульфата кальция вместе с разб. сульфитными щелоками; предусмотрена циркуляция этого шлама, как менее насыщенного, чем щелока, поступающие в зону десуперсатурации.
С. Конобеев

17454 П. Способ переработки сульфитных отработанных щелоков целлюлозного производства. Зейферт (Verfahren zur Aufarbeitung von Sulfitablaugen der Zellstoffindustrie. Seyfert Hellmut). Австр. пат. 181177, 25.02.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, №7, 4990 (англ.)]

Для регенерации S, или получения соединений S из отработанных сульфитных щелоков, лигнсссульфоновые к-ты, либо свободные, либо в виде кальциевых соединений, а также другие органич. и неорганич. к-ты, содержащиеся в щелоках, превращают в соответствующие железные соли добавлением сульфатов железа или смеси их со свободной H_2SO_4. Полученные таким способом соли железа отделяют от щелока путем нагрева под давлением и затем подвергают спеканию при т-ре выше 100°. S удаляют из дымящегося кокса, а остающуюся смесь, состоящую в основном из Fe — FeO — C, перерабатывают или используют в сответствии с содержанием в ней S, C и Fe.
М. Нагорский

17455 П. Смоляные кислоты таллового масла, этерифицированные многоатомными спиртами. Флойд (Tall oil rosin acids esterified with polyhydric alcohols. Floyd Don E.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 519984, 27.12.55

Фракцию таллового масла, содержащую 60—80% смоляных к-т, остаток жирных к-т и небольшие кол-ва неомыляемых в-в, этерифицируют мономерным многоатомным спиртом, содержащим $>$ 2 OH-групп, напр. глицерином, пентаэритритом, 2,2,6,6-тетраметилолциклогексанолом. Этерифицированный многоатомный спирт, напр. глицерин, пентаэритрит или 2,2,6,6,-тетраметилолциклогексанол имеет $\geqslant$ одной OH-группы, этерифицированной фракцией смоляных к-т и $\geqslant$ одной свободной OH-группы.
В. Высотская

17456 П. Установка для сортировки волокнистой суспензии. Брехт, Шрётер (Vorrichtung zum Sortieren von in Wasser aufgeschwemmten Faserstoffen. Brecht Walter, Schröter Helmut). Пат. ФРГ 926341, 12.04.55 [Papier, 1955, 9, № 13/14, L 72 (нем.)]

Установка состоит из вибрирующего, с помощью эксцентрика, плоского сита с щелевыми прорезями, расположенными в направлении потока массы и напускного работающего под давлением устройства, через которое подается на сито волокнистая суспензия. Для устранения хлопьеобразования волокнистая суспензия перед выходом на сито перемешивается вращающимся дырчатым валиком, вибратором или сжатым воздухом. Угол выхода струи массы из напорного ящика по отношению к сортировальному ситу может регулироваться.
С. Иванов

17457 П. Процесс и установка для дефибрирования древесины. Дюре (Procédé et installation pour le défibrage du bois. Duret E. O.). Франц. пат. 1062046, 16.04.56 [Papeterie, 1955, 77, № 9, 633 (франц.)]

Дефибрирование производят попеременно с пропиткой р-ром едкого натра с конц-ией 5—10 *г/л* при т-ре в пределах 100°. Продолжительность каждой пропитки составляет 15—30 мин; каждое дефибрирование снимает полусантиметровый слой древесины. Самое дефибрирование производят при постоянном давлении в направлении волокон вращающимися щетками, причем их тангенциальная скорость слагается со скоростью двигающегося дерева.
М. Нагорский

17458 П. Производство проклеенной бумаги с наполнителем. Лури (Manufacture of sized, filled paper. Lurie David) [American Cyanamid Co]. Пат. США 2711370, 21.06.55

Предлагается метод произ-ва клееной бумаги улучшенной в отношении непрозрачности и веса с использованием оборотных вод, содержащих несколько больше ионов сульфата нежели производственная вода. В суспензию волокон в производственной воде, имеющей сульфат-ионов $<$800 ч. на 1 млн, добавляют канифольный клей и квасцы и затем $BaCl_2$ в кол-ве, достаточном для того, чтобы связать сульфаты, содержащиеся в квасцах, и осадить их в виде сульфата бария. Затем добавляют алюминат натрия в кол-ве 0,25—0,5% от веса волокна и выдерживают суспензию до образования хлопьев гидроокиси алюминия, который адсорбирует частицы сульфата бария (содержание сульфатионов в воде уменьшается до величины, несколько превышающей их содержание в производственной воде), после чего отливают массу в листы для формования.
С. Иванов

17459 П. Изготовление антикоррозионной обертки. Маршалл, Беннетт (Production of antitarnish wrappers. Marshall Harry Borden, Bennett William Russel) [The Dominion Cellulose Ltd]. Пат. США 2709653, 31.05.55

Для придания антикоррозионных свойств волокнистым материалам осаждают на волокно тонкоизмельченную основную углекислую медь.
Г. Б.

17460 П. Методы придания несмываемости чернилам. Грунберг, Глинн (Methods of rendering writing and marking traces indelible. Grunberg L., Clynn E.). Англ. пат. 704061, 17.02.54

Бумагу обрабатывают фосфорномолибденовой или фосфорновольфрамовой к-той так, что, когда пишут шариковой ручкой, анилиновый краситель жирных чернил реагирует с образованием нерастворимой прочной краски. Бумага может содержать много лигнина.
Л. Михеева

См. также: Хим. исслед. древесины 15549. Методы опред.: ацетальдегида в уксусной к-те 15918; альдегидов и кетонов 15919; муравьиной к-ты 15922; алкилфенолов 15905; смеси крезолов 15906. Самоокисление терпинолена 15459. Синтезы: производных камфоры 15459; дитерпенных смоляных к-т 15461. Реверсия сахаридов в кислой среде 15451. Изучение состава гидролизатов крахмала 15627. Методы опред.: воды в этиловом спирте 15884; высших спиртов в спирте брожения 15902; метилпентоз и кетогексоз 15945; пентозанов 15946; кислотного спирта 17548; природных фунгицидов 15962. Кристаллич. структура целлюлоз 15577. Изменение целлюлозы хлопка при нагревании 16903. Сополимеры жирных и смоляных кислот таллового масла 17252. Пластмассы из гидролизного лигнина 17288. Св-ва микрокрист. парафинов и их оценка 16670, 16671. Определение формальдегида в бумаге 15917. Произ-во H_2O_2 16092. Сточные воды 16535—16537.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

17461. Синтетические волокна — найлон, терилен, орлон. Гундавда (Nylon, terylene and orlon. Gundavda S. P.), Indian Text. J., 1956, 66, № 789, 553—559 (англ.)

Краткие сведения о хим. строении, методах формования, физ., физ.-хим. свойствах, методах крашения, областях применения и методах распознавания синтетич. волокон — найлона, терилена, орлона и некоторые сведения о волокнах перлон-L, перлон-U, виньон, виньон-N, саран, дайнел, акрилан, X-51.
Ю. Васильев

17462. Кривая распределения степени кристалличности в поперечном сечении вискозного волокна I, II. Маэда (繊維素繊維のラテラル．オーダー分布に関す

る研究.第 1 報, 第 2 報 . 前田弘邦), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text., and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 1, 6—13 (япон.; рез. англ.)

Во избежание дополнительной кристаллизации вискозное волокно подвергалось деполимеризации не в водном, а в спирт. р-ре HCl. Определялась растворимость волокна в р-рах NaOH различной конц-ии и строились кривые распределения процента растворившегося в-ва по сечению волокна. Чем равномернее кривая распределения по сечению волокна, тем лучше его механич. свойства, особенно, усталостная прочность. Кривая распределения американского волокна супер-кордура является более равномерной, что соответствует его высоким механич. свойствам. Волокна фортизан, ВХ, лилиенфельда, торамомен и им подобные имеют только одну резко выраженную пику на кривой распределения по сечению волокна. А. Пакшвер

17463. Стирка изделий из химических волокон. Д ж о н с о н (Laundering properties of the science fibers. J o h n s o n G e o r g e H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, 43, № 8, P239—P242 (англ.)

Разнообразие видов хим. волокон и, особенно, их смесок затрудняет классификацию текстильных изделий, поступающих в прачечные. Чтобы избежать при стирке, отжиме, кондиционировании и глажении порчи изделий (изменения цвета, свойлачивания шерстяных тканей, образования заломов, «ласов», возникновения так называемого «пиллинг — эффекта» в найлоновых тканях и т. д.), необходимо установить как общую классификацию изделий, поступающих в прачечные, так и условия обработки каждого класса изделий. Автор подразделяет все изделия на две группы — шерстяные (содержащие шерсть как в чистом виде, так и в смеске с другими волокнами) и не шерстяные. Для каждой группы устанавливаются условия стирки (т-ра, pH, время, характер мыла или моющего средства), кисловки (pH, время, т-ра). Кроме того, стирка изделий, не окрашенных в светлые тона и окрашенных в темные тона, производится раздельно. Рассматривается поведение различных хим. волокон при различных обработках и операциях в прачечных. Ю. Васильев

17464. Изучение вопросов, связанных с пониженной степенью набухания искусственного шелка. 1, 2. К о б а я с и, О к а д з и м а (膨潤度低下に關する研究.1,2小林靖二,岡島三郎), 纖維學會誌, Сенъи гаккайси, J. Soc. Text. and cellulose Ind., Japan, 1953, 9, № 5, 214—219 (япон.; рез. англ.)

1. Степень набухания (СН) волокон регенерированной целлюлозы, полученных по медноаммиачному методу, определяли в различных условиях микроскопич. методом. Она зависит от т-ры воды, в которую погружаются воздушно-сухие волокна, и неизменяется при изменении т-ры воды после набухания волокна. СН тем меньше, чем выше т-ра воды, с которой соприкасаются воздушно-сухие волокна.

2. Аналогичные результаты получены при измерении СН образцов вискозного шелка. В этом случае СН волокон определялась гравиметрич. способом центрофугированием набухшего образца в течение 10 мин. (центробежная сила 1000 г). Л. Михеева

17465 Д. О влиянии процессов отбеливания на найлоновые волокна. Ш а р а ф (Über der Einfluss des Bleichens auf die Nylonfaser. S h a r a f H u s s e i n S h e r i f. Diss. techn. Wiss. ETH Zürich, 1954, 61, S., ill.), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 1, 49 (нем.)

17466 П. Формование волокна из полимеров и сополимеров акрилонитрила по сухому методу (Manufacture of fibres from acrylonitrile polumers bu dry spinning methods) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 737258, 21.09.55

При формовании волокна для предотвращения склейки элементарных волокон и прилипания прядильного р-ра к фильере наружную сторону фильеры покрывают смесью графита и воска, имеющего т. пл. $<60°$. Кол-во графита в смеси должно быть $\geqslant 20\%$, напр. может быть использована смесь, содержащая 40% графита и 60% воска, с т. пл. 48°. Волокно по сухому способу можно формовать как из полимеров, так и из сополимеров акрилонитрила с другим мономером, напр. с винилхлоридом, винилацетатом, винилпропионатом, винилбутиратом, акриловой или метакриловой к-той, метилметакрилатом, акриламидом, диметилмалеинатом, диметилфумаратом, стиролом, изобутиленом или бутадиеном. В качестве р-рителя можно использовать N, N-диметилформамид, N, N-диметилацетамид, γ-бутиролактон, N-формилпирролидон, диметилсульфон, сульфолан, фумаронитрил или циклич. этиленкарбонат. Т-ра прядильного р-ра 80—120°. Нагретый прядильный р-р перед поступлением в фильеру фильтруют через песочный фильтр. Подача воздуха в прядильную шахту производится по крайней мере в двух местах: около фильеры и примерно посередине шахты. Напр., полиакрилонитрил перемешивают с диметилформамидом и нагревают на водяной бане до получения вязкого р-ра, который затем нагревают до 130°, обезвоздушивают и фильтруют под давлением через три слоя песка с последовательно уменьшающимся диаметром зерна. Т-ра фильеры поддерживается равной 123°, наружная поверхность фильеры покрыта смесью графита и воска. Прядильная шахта обогревается маслом с т-рой 250°, циркулирующим в рубашке шахты. К фильере и в середину шахты подается воздух с т-рой 124°, который нагревается в шахте до 220°. Волокно, выходящее из шахты и содержащее еще р-ритель, обрабатывается водн. р-ром, содержащим триэтаноламин, кислый эфир *н*-децилового спирта и фосфорной к-ты, гликольмоноолеат, принимается на перфорированные бобины и отмывается от р-рителя водой с т-рой 85°. Отделанное волокно обрабатывается антистатич. в-вом, вытягивается в среде пара при 176° и подвергается терморелаксации. Ю. Васильев

17467 П. Формование волокна из полимеров и сополимеров акрилонитрила (Production of artificial threads, fibres, filaments and the like) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 732135, 22.06.55

Формование волокна и других изделий из полимеров и сополимеров акрилонитрила, растворенных в конц. водн. р-ре солей, дающих высокогидратированные ионы, производится в водн. осадительной ванне, содержащей $\geqslant 5$ вес. % этой соли и $\geqslant 5\%$ смешивающегося с водой спирта, напр., CH_3OH или C_2H_5OH. Такими солями являются $ZnCl_2$, $CaCl_2$, LiBr, $CaBr_2$, CaJ_2, $Zn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Al(ClO_4)_3$, NaCNS, $Ca(CNS)_2$, $Zn(CNS)_2$, роданид гуанидина, т-ра осадительной ванны $\leqslant 10°$ или $+15 - 40°$. Напр., приготавливают 7%-ный р-р сополимера акрилонитрила (90%) и метилакрилата (10%) с мол. в. 100 000 в 50%-ном водн. р-ре $Ca(CNS)_2$. Из этого р-ра формуют волокно в водн. р-ре, содержащем 10% $Ca(CNS)_2$ и 10% CH_3OH. Полученное волокно промывают водой, вытягивают в атмосфере пара и дают отрелаксировать при нагревании. Часть промывной воды добавляют к осадительной ванне для поддержания постоянного соотношения компонентов. Отработанная прядильная ванна, содержащая избыток соли, подвергается выпарке, при этом сначала отгоняется спирт, затем вода. Полученный при выпарке конц. р-р соли используют для приготовления нового прядильного р-ра. Ю. Васильев

17468 П. Формование волокна из сополимеров акрилонитрила (Production of artificial threads, fibres, filaments, films and the like) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 738304, 12.10.55

Формование волокна из сополимеров, содержащих

50—98 вес.% акрилонитрила и 50—2 вес.% другого мономера, производится из р-ров в диметилнитрозамине в водн. осадительной ванне, содержащей ⩾10 вес.% CH_3COOK, CH_3COONa, $CaCl_2$ или $ZnCl_2$; так, напр. в качестве осадительной ванны применяются р-ры, содержащие 20—25% CH_3COOK, 15% CH_3COONa, 18% $CaCl_2$ или 40% $ZnCl_2$. В одном из вариантов формование волокна из р-ра сополимера акрилонитрила и метилакрилата в диметилнитрозамине проводилось в 20%-ном р-ре CH_3COOK при 24°. Сформованное волокно вытягивалось между роликами сначала на воздухе, а затем, после промывки, — в среде пара при 100°. Сушка волокна осуществлялась в свободном состоянии для придания волокну извитости. Вторым мономером, входящим в состав сополимера, может быть винилиденхлорид или винилацетат, пригодны также тройные сополимеры акрилонитрила с винилпиридином и метилакрилатом или винилацетатом. Ю. Васильев

17469 П. Способ изготовления извитых волокон. Джонс (Method of making crinkled fibers. Jones Leroy V). [Dow Chemical Co]. Канад. пат. 515710, 16.08.55

Полимер или сополимер винилиденхлорида кристаллич. в нормальных условиях нагревают до т-ры на 5—20° выше т-ры плавления, пропускают через 2-ую зону, где охлаждают от 15—25° до 5—20° ниже т-ры плавления полимера и формуют из него при указанной пониженной т-ре волокно, которое после переохлаждения вытягивают. При этом получается извитое волокно. Б. Киселев

17470 П. Формование изделий из расплава полиэтилентерефталата (Production of threads, fibres, bristles and films from polyethylene terephthalate by the melt spinning process) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 739285, 26.10.55

Волокна, пленки и другие изделия формуют из полиэтилентерефталата, полученного поликонденсацией в р-ре, содержащем 10—30 вес. % высококипящего р-рителя (дифенилметан, дифенилоксид, дифенил — или бензофенон) и имеющего т. пл. 240—270°. Формование производится из расплава полимера, содержащего р-ритель, при т-ре выше т-ры кипения р-рителя (∼260—320°). Наличие в полимере р-рителя снижает его т-ру плавления, предохраняет полимер от разложения, снижает вязкость расплава и облегчает прохождение расплава через плавильную решетку и каналы насосика. Оставшийся р-ритель позволяет сильно вытягивать волокно при низких т-рах. После вытяжки р-ритель удаляется промывкой волокна под давлением другим р-рителем —CCl_4, CH_3OH, ацетоном. Ю. Васильев

17471 П. Формование вискозного волокна и других изделий (Production of artificial filaments, threads and the like) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 739072, 26.10.55

Вискозное волокно с более плотным поверхностным слоем, не шероховатой поверхностью и с пониженным набуханием и водопоглощением получают путем прибавления к вискозе дитиокарбаматов общей ф-лы $R[N(R_1)CSSM]n$, где M—одновалентный металл или радикал, обладающий основными свойствами, R_1 — атом H или алифатич. углеводородный радикал; если R_1— атом H, то R — алифатич. или циклоалифатич. углевдородный радикал или моноалкиленмоноамино, диалкиленмоноамино, полиалкиленполиаминогруппа или ее производные; если R_1 — алифатич. углеводородный радикал, то R — алифатич. или циклоалифатич. углеводородный радикал или алифатич. радикал, связанный с R_1 таким образом, что образуется цикл; $n⩾1$; R имеет такую же валентность, что и значение *n*. Такими дитиокарбаматами могут быть Na соль 2-аминоэтилдитиокарбамата, средние соли этилен-*бис*-дитиокарбамата и *бис*-дитиокарбаматов следующих полиаминов: диэтилентриамина, триэтилентетрамина и тетраэтиленпентамина и пентаэтиленгексамина Na-соли пентаметилендитиокарбамата, диметилдитиокарбамата, циклогексилдикарбамата и диэтиламмонийдиэтилдитиокарбамат. Дитиокарбаматы добавляются в кол-ве ⩾0,1 ммоля на 100 *г*. вискозы. Формование волокна производится в водн. прядильной ванне, содержащей H_2SO_4; Na_2SO_4; $ZnSO_4$. Ю. Васильев

17472 П. Вискозы, содержащие дитиокарбаматы (Dithiocarbamate-containing viscose) [Courtaulds Ltd. Австрал. пат. 165651, 3.11.55

Патентуется вискоза, содержащая дитиокарбаматы, имеющие общую ф-лу $R[N(R_1)CSSM]n$, где M — металл или группа, имеющая основной характер; R_1 — атом H или алифатич. углеводородный радикал; если R_1— атом H, то R — алифатич. или циклоалифатич. радикал или алкиленамин, или полиалкиленамин, или их производные; если R_1—алифатич углеводородный радикал, то R — алифатич. или циклоалифатич. углеводородный радикал, или алифатич. углеводородный радикал, связанный с R_1 и образующий замкнутую углеводородную цепочку; $n=1-2$; валентность R равна значению *n*. В 100 *г* вискозы содержится ⩾0,1 *ммоля* дитиокарбамата. Ю. Васильев

17473 П. Способ пигментации вискозы перед прядением (Procédé de pigmentation de la viscose avant filature [Manufactures de Produits Chimiques du Nord Etablissements Kuhlmann]. Швейц. пат. 304596 (295003), 16.03.55 [Textil-Praxis, 1956, 11, № 5, 502 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 295003 (см. РЖХим, 1956, 2503). Для образования желаемой суспензии, с которой вискозу смешивают непосредственно перед прядением, предлагается окрасить эфир целлюлозы с многоатомным спиртом и затем его смешать с водн. р-ром. Р. Нейман

17474 П. Метод формования вискозного волокна. Левисон, Бломберг (Process for the continuous manufacture of products from viscose. Levison Robert, Blomberg Barend J.) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Канад. пат. 515269, 2.08.55

Формование волокна производится в прядильной ванне, содержащей H_2SO_4 и сульфаты. Из первой ванны волокно поступает во вторую ванну, нагретую до 60—95°; конц-ия к-ты и соли во второй ванне ниже, чем в первой. Разложение ксантогената в этих ваннах должно быть максимально допустимым, но не полным. Разложение остаточного ксантогената производится после промывки волокна, в следующей ванне, содержащей H_2SO_4 и Na_2SO_4 в молярном соотношении <1; конц-ия H_2SO_4 в этой ванне составляет 0,5—6,0%. После этой ванны волокно, ксантогенатное число которого должно быть <0,003, промывается водой и подвергается десульфурации. Время каждой обработки волокна должно составлять <10 сек., в другом варианте <3—4 сек. Ю. Васильев

17475 П. Метод формования волокна из эфиров целлюлозы (Manufacture of cellulose ester filamentary materials) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 726900, 23.03.55

Формование волокна производится из эфиров целлюлозы — ацетатов, пропионатов, ацетопропионатов, ацетобутиратов, имеющих т. размяг. >150° и находящихся в размягченном состоянии. Перед формованием эфир целлюлозы прогревается при т-ре >150°, но ниже т-ры размягчения эфира, в течение определенного времени. Время прогрева обратно пропорционально т-ре прогрева: при 220° оно составляет 5 мин., при 215° — 7 мин., при 200°—15 мин. и т. д. Прогрев производится в атмосфере воздуха или N_2 как при повышенном, так и при атмосферном давлении или при разрежении. Применяемый эфир целлюлозы должен быть в тонко измель-

ченном виде и предварительно отмыт водой (иногда водой с добавлением HCl или CH_3COOH) и высушен.
В. Васильев

17476 П. **Получение нерастворимых белковых волокон** (Insolubilisation de filaments filés en protéines) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1102664, 25.10.55 [Teintex, 1956, 21, № 5, 427 (франц.)]

Нерастворимые белковые волокна с повышенным сопротивлением растяжению получают продавливанием р-ра белка в смеси с водой и мочевиной в кислую коагуляционную ванну. Полученные волокна обрабатывают подкисленным р-ром CH_2O также, как насыщ. р-ром NaCl или Na_2SO_4, содержащим 5—3 *кг/л* CH_2O с pH 4,5, затем волокно сушат при $<100°$, вытягивают на $\sim$150—400% и нагревают при $>130°$ для придания ему полной нерастворимости. Р. Нейман

17477 П. **Альгинатное волокно в хирургии** (Surgical dressings) [Vernon & Co., Ltd]. Англ. пат. 736685, 14.09.55

Волокно из линейных полимеров, молекулы которых содержат атом или атомы с атомным номером $\geqslant$40, вводят в состав ткани, из которой изготовляют хирургич. материалы (тампоны, марлевые подушечки), что дает хирургу возможность путем рентгеновского просвечивания определить, удалены ли после операции все указанные материалы. Такими волокнами являются волокна из альгинатов Ba и других тяжелых металлов. Волокно из альгината Ba может быть получено при формовании р-ра альгината Na в ванну, содержащую $BaCl_2$, или обработкой Ca-альгинатного волокна р-рами $BaCl_2$. Волокно может быть подкрашено путем обработки солями Cr. Повышение водостойкости применяемых волокон достигается обработкой продуктами частичной конденсации, напр., мочевины и CH_2O с последующей дополнительной конденсацией на волокно или путем сшивания макромолекул. Вместо альгинатного волокна возможно использование волокна из целлюлозгликолятов тяжелых металлов. Ю. Васильев

17478 П. **Нерастворимое искусственное белковое волокно** (Insolubilising artiricial filaments) [Imperial Chemical Filaments]. Австрал. пат. 164712, 08.09.55

Для придания нерастворимости искусств белковому волокну его обрабатывают кислым р-ром CH_2O, сушат в мотках при т-ре $<100°$ и нагревают при т-ре 140—180° в течение времени, достаточного для того, чтобы хотя бы часть волокна утратила растворимость. Ю. Васильев

17479 П. **Повышение устойчивости казеинового волокна к действию холодных и горячих жидкостей** (Production of artificial filaments, threads, fibres, band and the like) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 722934, 2.02.55

Свежесформованное волокно обрабатывают в ванне, содержащей этерифицирующие реагенты — какой-либо фенол и метиловый или этиловый спирт, в присутствии катализатора. Фенол может быть одно-, двух- и трехосновным, напр. *о-*, *м-* или *п*-крезол, резорцин; могут быть использованы производные фенолов. Конц-ия фенола в ванне 0,1—5,0 вес. %. Напр., этерифицируют казеиновое волокно, дважды обработанное р-ром CH_2O до вытягивания и после вытягивания волокна на 400%. Этерификацию осуществляют водн. р-ром метилового спирта и резорцина в присутствии катализатора H_2SO_4. После обработки волокно мало набухает в щелочах и устойчиво к действию кипящей 0,02 н. H_2SO_4.
Ю. Васильев

17480 П. **Найлоновое волокно креповой крутки.** **Ш а р л у а** (Method for producing high-twist superpolyamidic threads, and threads obtained thereby. C h a r l o i s P.). Англ. пат. 721278, 5.01.55 [Summary Curr. Liter. Brit. Cotton ind., Res. Assoc., 1955, 35, № 9, 327 (англ.)]

Найлоновое волокно (45 денье, 13 элементарных волокон) с креповой круткой (3500 витков на *м*) получают следующим путем. Волокно пропускают над роликом, частично погруженным в р-р шлихты (напр. р-р поливинилового спирта), наматывают на цилиндрич. паковки, сушат и кондиционируют при 29° и 50% относительной влажности воздуха. Кондиционированное волокно перематывают на фланцевые бобины, применяемые на крутильных машинах, крутят и фиксируют крутку, запаривая волокно под давлением. Волокно после фиксации повторно шлихтуют, сушат, кондиционируют и перематывают. Ю. Васильев

17481 П. **Элементы работы и, в частности, вытяжки волокон на текстильных машинах** (Eléments de travail et notamment d'étirage de fibres pour machines textiles) [The Dayton Rubber Co.]. Франц. пат. 1102082, 4.05.55. [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 166 (франц.)]

Патентуются в-ва, пригодные для покрытия деталей, используемых для вытяжки волокон, отличающиеся большой устойчивостью к износу и маслам, обладающие антистатич. свойствами и позволяющие избегать накопления пуха. Такими в-вами являются синтетич. каучуки типа полимеров и сополимеров диолефинов, содержащие полимеры и сополимеры диолефинов, замещ. галоидами, к которым прибавляют в малых кол-вах вязкие масла, вулканизованные хлористой серой, более известные под названием белого фактиса. Можно также прибавлять другие в-ва, напр. ускорители, пластификаторы, пигменты. Р. Нейман

17482 П. **Метод получения пряжи из найлона.** **К о м е р** (Nylon yarn and method. C o m e r M a r v i n H). [Standard Hosiery Mills, Inc]. Пат. США 2717486, 13.09.55

Найлоновое моноволокно с титром до 20 *денье* подвергают крутке без особого натяжения до 1180—2160 витков/м и замасливают низковязкой жидкостью. Крученое волокно наматывают на паковку, благодаря чему высокая крутка сохраняется для дальнейших операций без усадки волокна. Ю. Васильев

См. также: Сырье 15577, 15578, 15601, 17216, 17255, 17275, 17405. Произ-во волокон 17414, 17416. Обработка готового волокна 17276. Св-ва волокон 16938. Специальные методы исслед. 16956, 16957

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

17483. **Заметки о масложировой промышленности Германской Демократической Республики.** **Ж а р с к и й А. М.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 4, 30—33

17484. **Шесть малоизвестных японских растительных масел.** **Т о я м а, Т а к а и** (Six lesser known Japanese vegetable oils. T o y a m a Y o s h i y u k i, T a k a i H i d e k o), Mem. Fac. Engng. Nagoya Univ., 1955, 7, № 2, 161—166 (англ.)

Исследовались масла, полученные из семян шести растений, произрастающих в Японии. Масла получены экстракцией эфиром измельченных семян. Эфирный экстракт затем обрабатывался гексаном (а в случае *Mallotus japonicus* ацетоном). Масло *Clerodendron tricotomum* Verbenaceae выход (1-я цифра указывает на кол-во масла, растворимого в эфире, вторая — растворимого в гексане; свойства масел приведены для растворимой в гексане части) 25,1; 24,5%, d_4^{20} 0,9103; n^{20} D 1,4663; кислотное число (КЧ) 60,8; число омыления (ЧО) 195,0; йодное число (ИЧ) 90,5, неомыляемых (Н) 1,03%; смесь жирных к-т (ЖК) имеет $n^{30}D$ 1,4572, КЧ 196,8; ИЧ 92,7. Масло *Euonymus japonica* Calastraceae, выход 39,3; 37,6%; $n^{20}D$ 1,4707; d_4^{20} 0,9534; КЧ 1,6; ЧО 264,5; ИЧ

85,4; Н 2,27%; смесь ЖК: $n^{30}D$ 1,4576; КЧ 214,1; ИЧ 99,6. Масло *M. japonicus* Euphorbiaceae, выход 41,5; 34,7; $n^{20}D$ 1,4925; d_4^{20} 0,9358; КЧ 6,4; ЧО 195,5; ИЧ 121,4; Н 0,72%; смесь ЖК: $n^{30}D$ 1,4731; КЧ 204,7; ИЧ 112,0. Масло *Hamamelis japonica* Hamamelidaceae, выход 10,4; 10,4; $n^{20}D$ 1,4782; КЧ 8,4; ЧО 190,4; ИЧ 161,8; Н 1,45%; смесь ЖК: $n^{30}D$ 1,4662; КЧ 203,9; ИЧ 167,0. Масло *Pittosporum tobira* Pittosporaceae, выход незначительный, $n^{20}D$ 1,4807; d_4^{20} 0,9272; КЧ 5,3; ЧО 171,5; ИЧ 87,4; Н 15,20%; смесь ЖК: $n^{30}D$ 1,4612; КЧ 189,8; ИЧ 76,1; Масло *Phytolacea americana* L., выход 11,1; 10,8%; $n^{20}D$ 1,4737; d_4^{20} 0,9228; КЧ 4,6; ЧО 189,6; ИЧ 110,3, Н 2,48%, смесь ЖК: $n^{30}D$ 1,4626; КЧ 197,7; ИЧ 113,9. Найдено, что полиненасыщ. к-ты масел из *C. tricotomum*, *M. japonicus*, *P. americana* не содержат линоленовой к-ты, но содержат линолевую, а масла *E. japonica* — линолевую к-ту, вместе с небольшим кол-вом линоленовой. Масло *H. japonica* содержит и линолевую, и линоленовую к-ты. Масло *E. japonica*, наряду с нелетучими и водорастворимыми к-тами, содержит также и летучие к-ты. Из масла *M. japonicus* выделена камлоленовая к-та (18-окси-9,11, 13-октадекатриеновая к-та), но в кол-ве меньшем, чем в *M. philippinensis*. Н. Любошиц

17485. Исследование жира рыбы ***Laemonema Morosum*** **Matsubara I. Исследование фракции докозенола. Комори, Агава** (An investigation if the oil of *Laemonema Morosum* Matsubara. I. Research on the Docosenol Fraction. Komori Saburo, Agawa Toshio), J. Amer. Oil. Chemists, Soc., 1955, **32**, № 10, 525—528 (англ.)

Laemonema Morosum Matsubara — глубоководная рыба, водится в Тихом океане на глубине 300—350 *м*. Мясо ее идет в пищу, а жир находит технич. применение в кожевенном произ-ве. Жир содержит значительное кол-во неомыляемых в-в (31 — 34%), ~50% которых составляет кристаллич. спирт 11-докозенол-1, т. пл. 31,7—32,3°, ранее не описанный в литературе. Путем обработки 3 *г* 11-докозенола-1 ртутью (0,06 *г*) и азотной к-той (*d* 1,42, 0,22 *г*) при 30—35° получен *транс*-11-докозенол, который после 3-кратной перекристаллизации (из сп.) имел т. пл. 52,4—52,8°. Г. Фрид

17486. Фракционирование жирных кислот ворваней посредством мочевины. Домарт, Миячи, Сьюмеруэлл (The fractionation of marine-oil fatty acids with urea. Domart Claude, Miyauchi D. T., Sumerwell W. N.). J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 9, 481—483 (англ.)

Содержание в жирах морского зверя жирных к-т (ЖК) с длинной углеродной цепью и 3—6 двойными связями, а также значительных кол-в насыщ. ЖК с короткой цепью делает необходимым разделение указанных ЖК для рационального использования этих жиров. Обычно применяются фракционирование ЖК пропаном и фракционированная кристаллизация при низких т-рах. Авторами изучен также метод фракционирования указанных ЖК мочевиной (I). В первой серии опытов фракционирование проводилось при 1° и при молярном отношении I : ЖК от 12 : 1 до 13:1. При этом были выделены в осадок почти все насыщ. и мононенасыщ. ЖК, а из фильтрата, разбавленного двумя объемами воды и подкисленного HCl, получены фракции ЖК с йодным числом >300. В другой серии опытов ЖК различных рыбьих жиров и жиров морского зверя фракционировались при разных т-рах и при молярном отношении I : ЖК, равном 9.2 : 1. При 25 и 1° получены такие же результаты, как и в первой серии опытов, а при —18 и —30° увеличивалось содержание диненасыщ. ЖК в осадке. Г. Фрид

17487. Рационализация животноводства путем скармливания шротов и жмыхов. Витт (Die Rationalisierung der tierischen Erzeugung mit Hilfe von Ölschroten und Ölkuchen Witt M.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 9, 647—652 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано на широкое применение жмыхов и шротов для нужд животноводства в качестве конц. кормового средства с высокими вкусовыми качествами. Приведены данные по годовому потреблению жмыхов и шротов в разных странах. Указано, что кормовые достоинства разных видов шротов различны; кол-во усвояемого белка в 1 *кг* шрота составляет (в *г*): в соевом шроте 391, кунжутном 372, арахисовом 360, хлопковом 344, подсолнечном 344, льняном 306, рапсовом 301, кокосовом 179. Г. Фрид

17488. Продукты окисления линолеата натрия в присутствии липоксидазы. Приветт, Никкелл, Лундберг, Бойер (Products of the lipoxidase-catalyzed oxidation of sodium linoleate. Privett O. S., Nickell Christense, Lundberg W. O., Boyer P. D.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 9, 505—511 (англ.)

При окислении линолеата натрия в водн. р-рев присутствии липоксидазы при 0 и 26° при дневном свете и в темноте образуются преимущественно оптически активные *цис*-, *транс*-сопряженные моногидроперекиси. Другой продукт ферментативной р-ции — оптически активные полимеры—содержит 2,5% присоединившегося O_2 и различные кол-ва сопряженных диенов. При повышении т-ры р-ции и кол-ва фермента, кол-во полимеров возрастает. Образование гидроперекисей установлено полярографически. Конц-ия гидроперекисей при длительной выдержке при ~20° изменяется, что учитывается по изменению потенциала полуволны. Подтверждается предположение, что фермент участвует в образовании каждой молекулы перекисного соединения. Липоксидаза не активна в отношении *цис*-9, *транс*-12 и *транс*-9, *транс*-12-изомеров линолевой кислоты. В. Мазюкевич

17489. О механизме действия антиоксидантов. Курли (Sul meccanismo d'azione degli antiossidanti. Curli Giorgio), Olearia, 1955, 9, № 7-8, 160—162 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Показано, что при добавке к оливковому маслу антиоксидантов (А)—пропилового эфира галловой к-ты и нордигидрогуаретовой к-ты в кол-ве 0,01 и 0,1% задерживается на определенное время образование перекисей в масле и притом тем в большей степени, чем больше кол-во добавленного А. Между тем оливковое масло не лишается способности абсорбировать O_2. Предположено, что действие этих А не сводится к предотвращению окислительных процессов вообще, а лишь к изменению направленности этих процессов, и в течение некоторого начального периода образование перекисей не происходит потому, что в этот период кислород используется для окисления самого А. Г. Фрид

17490. Применение бутилоксианизола для повышения стойкости пищевых жиров. Эмануэль Н., Кнорре Д., Лясковская Ю., Пиульская В. (Folosirea butilhidroxianisolului pentru mărirea conservabilităţii grăsimilor alimentare. Emanuel N., Knorre D., Liaskovskaia I., Piulskaia V.). Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 4, 16—18 (рум.)

Перевод см. РЖХим, 1956, 52853

17491. Бутилоксианизол как антиоксидант. (Butyloxyanisol als Antioxydans.—), Seifen-Öle-Feitte-Wachse, 1956, **82**, № 15, 435 (нем.)

17492. Устройство полов на производствах жиров, масел, мыла. Зоремба (Fußböden für die Seifen-, Reinigungsmittel —sowie Öl-und Fett-Industrie. Soremba G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 17, 498 (нем.)

Описание устройства водонепроницаемых полов, ус-

тойчивых к действию жиров, масел, щелочей С. Энгель

17493. Быстрый метод измерения электропроводности растворимых летучих кислот при исследовании натурального масла. К ь о ф ф и (La conducibilità elettrica specifica degli acidi volatili solubili quale mezzo rapido di indagine sulla genuinità del burro. C h i o f f i V i t t o r i n o), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, 6, № 2, 37—44 (итал.)

Исходя из различной степени электролитич. диссоциации растворимых летучих к-т, содержащихся в сливочном масле и CH_3COOH и $(CH_3)_2CHCH_2COOH$, вводимых в него при фальсификации уксусными эфирами или гидрогенизированным дельфиньим жиром (ГДЖ) измерена при 18° удельная электропроводность р-ров разных конц-ий этих к-т. Найдено, что при одинаковых конц-иях удельная электропроводность $CH_3(CH_2)_4COOH < CH_3(CH_2)_2COOH < (CH_3)_2CHCH_2COOH < CH_3COOH$; каприловая же к-та при малых конц-иях (в которых она находится в сливочном масле) проводит ток почти одинаково, что и $CH_3(CH_2)_4COOH$. Исследовались натуральное сливочное масло, а также фальсифицированное ГДЖ, изовалериановой к-той и жиром и др. Результаты представлены в таблицах, из которых видно, что: 1) соотношение между капроновой, масляной и каприловой к-тами с увеличением числа Рейхерта-Мейсля (ЧРМ) почти постоянно; 2) удельная электропроводность растворимых летучих к-т в масле пропорциональна ЧРМ; 3) присутствие CH_3COOH или $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ при одном и том же ЧРМ, повышает удельную электропроводность, что позволяет быстро обнаруживать указанную фальсификацию сливочного масла. А. Марин

17494. Демаргаринизированные масла и их применение. К р и ш н а м у р т х и (Winterized oils and their products. K r i s h n a m u r t h y K.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, 4, № 9, 211—213 (англ.)

Рафинированные масла: подсолнечное, кунжутное, оливковое, пшеничное обладают полной прозрачностью при 4—7°, хлопковое и арахисовое при этой т-ре мутнеют, но после демаргаринизации они отвечают требованиям в качестве салатных масел. Обработка заключается в удалении высокоплавких глицеридов кристаллизацией. В. Мазюкевич

17495. Поведение фаз при демаргаринизации неочищенного хлопкового масла в смеси ацетон—гексан (85:15) в отношении снижения цветности и потерь при рафинации. Б а у ч е р, С к о (Phase behavior in the solvent winterization of crude cottonseed oil in 85—15 aceton-hexane mixture as related to reduction in refining loss and color. B o u c h e r R i c h a r d E., S k a u E v a l d L.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1955, 32, № 9, 497—501 (англ.)

Изучались условия и преимущества демаргаринизации неочищ. хлопкового масла в р-рителе, состоящем из смеси 85 ч. ацетона и 15 ч. гексана, а также влияние конц-ии масла в р-рителе, т-ры, продолжительности охлаждения и добавки адсорбентов на степень демаргаринизации, потери при рафинации и цветность демаргаринизированного масла. В проведенных лабор. опытах определялся процент твердых в-в, выделившихся при разной продолжительности охлаждения (1—16 час.), при кон-циях масла в указанном р-рителе 25,35 и 50% (по весу) и при т-ре охлаждения масла —12° и —16°. В течение индукционного периода (2—4 час.) происходит весьма незначительное выделение твердого вязкого в-ва, темного цвета, богатого фосфатидами, после чего начинается выделение кристаллов глицеридов. Кристаллизация заметно замедляется при наличии в сыром масле фосфатидов, но это затруднение может быть устранено применением подходящей конц-ии масла в р-рителе, правильно выбранной т-ре процесса и применением адсорбентов. При демаргаринизации масла в указанном р-рителе в присутствии адсорбентов или без них удаляется значительное кол-во фосфатидов, снижается цветность масла и достигается снижение потерь при его рафинации на 11—37% по сравнению с потерями при рафинации исходного неочищ. масла. Г. Фрид

17496. Технологический контроль карнаубского воска и воска *Syagrus coronata* Becc. I. Новая характерная реакция. Л а н н и с-М о р а, Б е н е в и д и с-д и-А з е р е д у, М о р а и с-К а р в а л ь ю (Sul controllo tecnologico delle cere carnauba e licuri (ouricuri). I. Nuova reazione caratteristica. L a n n e s M o u r a L a y d e, B e n e v i d e s d e A z e r e d o O r t e g a l, M o r a e s C a r v a l h o J o a q u i m B e r t i n o de), Olearia, 1955, 9, № 7-8, 153—159 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Разработан и рекомендуется новый аналитич. способ для различения карнаубского воска и воска *Syagrus coronata* Becc. с помощью двух методов. Один из них основан на характерной цветной р-ции при действии водн. р-ра 10%-ного NaOH, а другой — новый метод испытания — на действии 0,5 *мл* смеси 20 ч. брома + +100 ч. бензола (по объему), добавленной к подогретому р-ру 0,2 *г* воска и 5 *мл* бензола. Для чистого карнаубского воска характерна кристаллизация плотно прилегающего к стенкам пробирки слоя в течение первых 15 мин., а для воска *S. coronata* образование кристаллов в отдаленных от стенок пробирки слоях лишь по истечении 15 мин. Г. Фрид

17497. Аэрозил в производстве восков и полирующих средств. Р и д е р (Aerosil in der Wachs-und Putzmittel-Industrie. R i e d e r R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 7, 478—481 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Показано, что небольшие добавки аэрозила (99,9%-ного SiO_2) в виде мельчайших частиц (4—20 *мμ*) оказывают положительное действие на твердость восков и их смесей. С. Энгель

17498. Бактерицидные мыла. Новые американские исследования бактерицидного действия мыл. Ш в е й с х е й м е р (Keimtötende Seifen. Neue amerikanische Untersuchungen über bakterienzerstörende Wirkung von Seifen. J c h w e i s h e i m e r W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 16, 457—458 (нем.)

В США $\sim 1/_5$ части всех кусковых мыл вырабатывают с добавкой бактерицидных средств, которые вводят и в туалетные мыла, хотя несколько и повышают их стоимость. В качестве добавок применяют ряд хим. продуктов; анобиал [N-(3,4-дихлорфенил)-S-хлорсалициламид]; битионол-2,2'-тио-*бис*-4,6-дихлорфенол): каптан (N-трихлорметилмеркапто-4-циклогексен- 1,2-дикарбоксимид); пуралин (тетраметилтиурамдисульфид) 2-4-дихлор-симм. *м*-ксиленол или 2,4-дихлор-3,5-диметилфенол; *n*-хлорметилксиленол; 2,2'-метилен-*бис*-3, 4, 6-трихлорфенол. Приведены краткие данные об испытаниях бактерицидных мыл в клиниках. С. Энгель

17499. Получение додецилбензолов из нефтяных фракций с температурой кипения 200—250°. Б а л ь д а ч ч и (Preparazione di dodecilbenzolo da frazioni 200—250° C di petrolio. B a l d a c c i R.), Riv. combust., 1954, 8, № 10, 720—725 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Фракции различных нефтей с т. кип. 200—320° (200—250°) с содержанием ароматич. углеводородов 21—28% и мол. в. 178—217 обрабатывались (до или после удаления ароматич. углеводородов) током Cl_2 при ~105° до привеса 20% (приблизительно один атом Cl на молекулу углеводорода), а хлорированный продукт (1 моль) конденсировался с C_6H_6 (5 молей) и $AlCl_3$ (0,1 моля) при 25°. Продукт р-ции разгонялся в вакууме на 3 фракции, из которых 1-я соответствовала додецилбензолу, 2-я (т. кип. 110—120/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,501, d^{25} 0,908 мол. в. 270) - смеси додецилбензола с тетрадецилбензолом, 3-я

являлась смесью ди- и триалкилбензолов. 2-я фракция обрабатывалась при 25° 3 молями H_2SO_4. Сульфированный продукт обрабатывался водой и нейтрализовался NaOH, в результате чего получалась паста с содержанием 40% алкилбензолсульфоната. Наилучшие результаты дает деароматизированная фракция нефти с т. кип. 200—250°. Получаемый детергент по своей моющей способности не уступает промышленным продуктам («неолен 400») выпускаемым в США. В. Щекин

17500. **Применение полимерных фосфатов в технике стирки. Солиом** (Polimer foszfátok alkalmazása a mosótechnikában. Soliom István), Magyar textiltechn., 1956, № 4, 151—153 (венг.)
Обзор. Библ. 5 назв. Л. П.

17501 К. **Масла и жиры. Часть 2. Колом-Вирджили** (Aceites y grasas. 2ª parte: Su refinación industrial. Colom Virgili Ramón. Barcelona, Tip. Cat Casals, 1956, 400 p., il., 168 ptas.) (исп.)

17502 К. **Диеновое число растительных масел. Барбен** (Die Dienzahl der vegetabilischen Oele Diss. Barben Hans, Thun, Scaer, 1953, 66, S., ill.) (нем.)

17503 К. **Единые методы анализа жиров. Изд. 4** (Mèthodes uniflées pour l'analyse des matières grasses. 4 éd. Paris., Soc. éd. enseign. supérieur 1954, 118 p., ill.) (франц.)

17504 К. **Немецкие единые методы исследования жиров, жировых продуктов и родственных веществ.** (Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen. DGF Einheitsmethoden. Lfg 5. Stuttgart, Wiss. Verl. Ges. 1955, 15. DM) (нем.)

17505 К. **Оценка процентного содержания животных жиров в смесях по количеству изоолеиновой кислоты. Мишон** (Fvaluation du pourcentage des graisses animales dans les mélanges par dosage de l'acide isooléique. Thèse. Michon Georges. Maisons — Alfort impr. au manuscrit, 1955, 55 p.) (франц.)

17506 К. **Маргарин. Андерсен** (Margarine. Andersen Aaage Jorgen Christian., Pergamon, 1954, 327 pp., ill., 63 sh.) (англ.)

17507 К. **Мыла и детергенты. Бержерон** (Savons et détergents, Bergeron Jacques, Paris, A. Colin, 1954, 199 p., ill., 250 fr.) (франц.)

17508 К. **Мыла и моющие средства. Определения, методы исследования и требования. Изд. 2.** (Seifen und Waschmittel. Definitionen, Untersuchungsmethoden u. Anforderungen. 2. Aufl. Schweiz. Ges. analyt. u. angewandte Chemie. Bern, H. Huber, 1955, 139 S. 12. DM) (нем.)

17509 К. **Современное производство мыл и детергентов. Том 3. Производство глицерина. Изд. 2 дополненное. Мартин, Страус** (The modern soap and detergent industry. Vol. 3. The manufacture of glycerol. Martin Ceoffrey. 2nd. ed. rev. and enlarg. Strausz H. J. London, Technical P., 1956, 256 pp., ill., 84 sh.) (англ.)

17510 Д. **Потенциометрическое исследование ингибирующего действия природных жировых антиоксидантов. Вакс** (Potentiometrische Oxydationsstudien über die Inhibitorwirkung natürlicher Fettantioxygene. Wachs W. Hab. — Schr. Techn. Univ. Berlin. 1953, 36 Bl. Tab. Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr. 1954, B, № 21, 1771 (нем.)

17511 П. **Способ экстракции масел и жиров. Штёбе** (Extraktionsverfahren. Stöbe Robert) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 901458, 9.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4729 (нем.)]

Жиросодержащее сырье (напр. рыба, отбросы) разваривается паром под давлением и после добавления перхлорэтилена обезвоживается его отгонкой. Затем отделяется мисцелла, остаток промывается перхлорэтиленом, обрабатывается его парами и наконец продувается водяным паром. Н. Фрумкина

17512 П. **Способ экстракции с возвратом шрота в производственный цикл. Поминский, Викс** (Meal recycling solvent extraction process. Pominski Joseph, Vix Henry L. E.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2729661, 3.01.56

Способ фильтрации-экстракции растительных маслосодержащих материалов состоит в том, что последние после измельчения смешивают с 15—45% (по весу) измельченного шрота, полученного при обезжиривании р-рителем тех же материалов и подвергнутого нагреванию при т-ре 63—110°, при которой в основном удаляется р-ритель, а влажность шрота снижается с 8—20% (на обезжиренное в-во) до 5—12%. Предусматривается возможность осуществления указанного процесса в непрерывном потоке. При применении этого способа для экстракции орехов арахиса шрот, с которым смешивается исходный материал, должен быть измельчен до размеров частиц, не проходящих через сито с 80 отверстиями в 6,45 *см*². Способ может применяться как при экстракции высокомасличных семян (клещевины, арахиса, льна, кунжута и др.), так и семян с меньшим содержанием жира, а также при экстракции других жиросодержащих материалов, напр., рисовых отрубей, пшеничных и кукурузных зародышей и т. п. В качестве р-рителя могут применяться углеводороды (пентан, гексан и т. п.) и хлорированные углеводороды (напр., тетрахлорэтилен). Предпочтительно применение гексана. Г. Фрид

17513 П. **Процесс экстракции масла из рисовых отрубей. Гастрок, Викс, Д'Акуин, Грейсн, Спадаро** (Rice bran oil extraction process. Gastrock Edward A., Vix Henry L. E., D.'Aquin. Esler L., Graci Angelo. V., Spadaro James J.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2727914, 20.12.55

Патентуется процесс экстракции масла из рисовых отрубей, которые нагревают 15—70 мин. от 77—99° до 113° (при этом влажность уменьшается с 14—26% до 6—18%), охлаждают на воздухе до 54° и ниже (при этом влажность уменьшается до 2—4%) и смешивают с р-рителем; полученную массу употребляют для фильтрации (толщина слоя $<$ 178 *мм*). Фильтрующая среда по скорости прохождения жидкости и удерживанию твердых частиц соответствует фильтрующей среде со стандартными отверстиями 80—300 меш. Экстракция проводится многократно. О. Сладкова

17514 П. **Выделение глицеридов из осадков масла. Дерки** (Recovery of glycerides from tank settlings. Durkee Maurice M.) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Канад. пат. 509772, 1.02.55

Процесс обработки осадков, выпадающих из неочищ. растительного масла, состоит в добавлении значительного кол-ва воды, перемешивании смеси и нагревании ее. После охлаждения и отстаивания верхний слой, состоящий из масла, отделяют. Нижний водн. слой обрабатывают щелочью, а затем к-той, в результате чего выделяются свободные жирные к-ты, которые отделяют. Обработка осадков может быть выполнена при нагревании от 79,5° до т-ры кипения смеси. К. Степчков

17515 П. **Установка для извлечения растворителя и высушивания пищевых продуктов** (Desolventizer and toaster) [French Oil Mill Machinery Co.]. Англ. пат. 730491, 25.05.55

Твердые органич. в-ва, оставшиеся после экстрагирования и удаления экстракта (напр., после экстрагирования соевых бобов гексаном или подобным р-ри-

телем), освобождают от остатков р-рителя и высушивают для получения из них питательного порошка. Этот процесс осуществляется путем пропуска обрабатываемого материала через серию расположенных друг над другом камер, в которых он подвергается действию водяного пара по принципу противотока. В начальных камерах установки материал нагревается до т-ры, промежуточной между точками кипения р-рителя и воды; в последней камере— до т-ры выше точки кипения воды. Камеры представляют собой цилиндры с двойными стенками, отделенные друг от друга пустотелыми перекрытиями. Нагреваются камеры паром, циркулирующим через их стены и перекрытия. Каждая камера имеет дверку на петлях, снабженную термометром. В потолке верхней камеры имеется смотровое стекло и коленчатая труба, соединенная с холодильником. В полу каждой камеры имеются отверстия для пропускания паров р-рителя (закрыто перфорированной пластиной) и для разгрузки твердого материала (регулируется дверкой). Дверка открывается внешним рычагом, соединенным с лопастью, регулирующей уровень материала в камере. Нижняя камера имеет выпускной канал для паров. Каждая камера снабжена лопатками (для перемешивания) с заостренными рабочими кромками и перфорированными трубками для пара, расположенными вдоль задних кромок лопаток. Вращение лопаток и снабжение трубок паром осуществляется через полую ось, проходящую через всю установку. С. Светов

17516 П. Процесс обработки свиного жира (Process for treating lard) [Armour & Co.]. Англ. пат. 710001, 2.06.54

Обработка натурального свиного жира заключается в 5—20-минутном нагревании его (50—150°) в присутствии <1% алкоголята щел. металла. Триглицериды при этом перегруппировываются. 750 *г* свиного жира профильтровывают и высушивают под вакуумом, нагревают до 55° и при быстром перемешивании добавляют 3,75 *г* метилата-или этилата-Na. После необходимой выдержки разлагают катализатор 14 *мл* воды и фильтруют или центрифугируют. О. Сладкова

17517 П. Получение насыщенных жирных кислот. Опи (Production of saturated fatty acids. Opie Joseph W.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2715641, 16.08.55

Процесс получения насыщ. высших жирных к-т хорошего цвета заключается в гидрировании ненасыщ. высшей жирной к-ты в присутствии Ni- катализатора и отбельной земли (до йодного числа жирных к-т <5) и последующей дистилляции полученных к-т. О. Сладкова

17518 П. Процесс алкоголиза масел, жиров и восков. Браконье, Эрмесс (Process for the alcoholysis oils, fats, and waxes. Braconier Frédéric François Albert, Hermesse Joseph Marie Jean) [Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly]. Пат. США 2727049, 13.12.55

Названный процесс включает проведение смеси масла, жира или воска и избытка алифатич. одноатомного спирта над неподвижным катализатором (для гетерогенного катализа), содержащим преимущественно силикат Zn, при давлении, близком к критич. для указанного спирта, и выделение полученных продуктов. О. Сладкова

17519 П. Способ повышения качества восков и подобных им веществ. Гнаде (Verfahren zur Veredlung von Wachsen und wachsartigen Stoffen. Cnade Karl-Heinz) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 915741, 29.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 3981 (нем.)]

Способ улучшения восков и подобных им в-в (политиленов) через повышение т-ры каплепадения существенно выше 100° заключается в том, что воск длительное время подвергают нагреванию до т-ры, превышающей первоначальную точку каплепадения в присутствии катализатора или O_2. Т-ра обработки может повышаться, так чтобы фактическая точка каплепадения всегда несколько отставала от т-ры нагревания. А. Бугоркова

17520 П. Производство мыльных таблеток (Manufacture of soap tablets) [British Glues & Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 723361, 09.92.55 [Soap., Perfum. and Cosmetics. 1955, 28; № 5, 673—674 (англ.)]

Для превращения α-фазы мыла в β-фазу его пилируют или проводят через шнековый пресс (или то и другое вместе), затем увлажняют и снова подвергают механич. воздействию (пилируют и проводят через шнековый пресс), после чего мыло штампуют в таблетки. Г. Молдованская

17521 П. Производство мыла (Soar-making) [Aktiebolaget Separator]. Австрал. пат. 163178, 16.06.55

Способ произ-ва мыла состоит в том, что щелочь в ядре после высолки его водн. р-ром электролита нейтрализуется двух- или полиосновной к-той или ее кислой солью щел. металла до получения мыльной массы, в которой ядро находится в равновеси с клеевым осадком. Нейтр-ция производится в присутствии такого кол-ва воды, при котором не происходит образования свободного клеевого осадка. Г. Фрид

17522 П. Катионные поверхностноактивные вещества. Карпентер (Cationic surface active agents. Carpenter Joseph Emmett) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2708666, 17.05.55

Патентуются поверхностноактивные соли, производные четвертичного аммониевого основания строения

$$RCOOCH_2CHOHCH_2\overset{+}{N}(CH_2CH_2NHCOR')CH_2CH_2N{=}CR'\overline{Cl} \qquad (I)$$

где R′ — углеводородный радикал смоляной к-ты таллового масла, а R″ — углеводородный радикал жирной к-ты таллового масла. С. Поддубная

17523 П. Смеси алкил- и арилсульфонатов. Флетт (Mixtures of alkyl and aryl sulfonates. Flett Lawrence H.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 514981, 26.07.55

Смеси, состоящие из алкиларилсульфонатов, алкильные радикалы которых являются остатками углеводородов (большая часть из них кипит при т-ре >100°) и небольшого кол-ва органич. противоокислителя — ингибитора запаха, возникающего при длительном хранении указанных сульфонатов. В частности патентуются смеси из 1) Na-солей алкилбензолсульфокислот, полученных сульфированием продуктов конденсации C_6H_6 с углеводородами, образовавшимися в результате хлорирования керосиновой фракции нефти, в основном кипящей в интервале 210—320°, и 2) небольшого кол-ва ингибитора запаха, в частности 3—40 вес. ч. α-нафтола на 10 000 вес. ч. смеси сульфонатов, или доли процента ароматич. моно- или полиамина, не содержащего других элементов, кроме C, H, N, O и S, и ароматич. ядро которого содержит 10 атомов C. Я. Кантор

17524 П. Способы получения продуктов оксиэтилирования смесей, содержащих несколько различных высокомолекулярных соединений (Produktion of hydroxyethylation products from mixtures containing a plurality of different high molecular compounds capable of being hydroxyethylated) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 719793, 8.12.54

Моющие средства готовят взаимодействием высокомолекулярных в-в, имеющих 8 атомов C, с окисью этилена (I). Р-цию прекращают при получении продукта с оптимальной поверхностной активностью (ПА), но дающего водн. р-р, непрозрачный или мутнеющий при нагревании. Для устранения этого к реакцион-

ной смеси прибавляют диспергирующий агент (ДА) в кол-ве 1—12%, что зависит от свойств полученного продукта. П р и м е р ы. 1) Смесь спиртов с 10—15 атомами С, полученную каталитич. восстановлением жирных к-т, приготовленных окислением парафина, вводят в р-цию с 7 молями I и прибавляют 10% сульфированного додецилбензола. 2) Смесь алкилфенолов со средним мол. в. 260 вводят в р-цию с 8 молями I и к продукту с оптимальной смачивающей и моющей способностью прибавляют 2—5% омыленного сульфохлорированного децилбензола, додецилбензолсульфокислоты или продукта р-ции додецилбензола с 20 молями I. Оксиэтилировать можно смеси жирных к-т и их амидов, жирных аминов, жирных спиртов, алкилфенолов, алкилнафтолов, смоляных к-т и смоляных спиртов. В качестве ДА можно применять сернокислые эфиры жирных спиртов, сульфонаты алкилбензолов и алкилнафталинов, продукты конденсации жирных к-т с продуктами гидролиза белковых в-в, соли продуктов конденсации жирных к-т с оксиэтансульфокислотой, таурин или метилсаркозин, ализариновые масла, мыла, сульфированные минер. масла, продукты омыления алкил- или аралкилсульфохлоридов и продукты оксиэтилирования жирных спиртов, алкилфенолов и жирных к-т.
В. Красева

17525 П. Очищающие средства для поверхностей, загрязненных воском или жиром. Ф е л ь д м е й е р, Ф л е м м и н г (Reinigungsmittel für gewachste oder ölige Flächen. F e l d m e i e r G r e g o r, F l e m m i n g R i c h a r d) [VEB Haushaltchemie Wittenberg]. Пат. ГДР 9510, 2.04.55

Для очистки разнообразных поверхностей (напр. пола, линолеума, пластмасс, кож или металла) от грязи, смешанной с маслом, жиром или воском, рекомендуется эмульсия типа «вода в масле». В водн. фазе эмульсии растворены щел. фосфаты, масляная фаза состоит из органич. р-рителей или их смеси. Напр., в 40 ч. воды растворяют 5 ч. гексаметафосфата Na и эмульгируют с р-ром 3 ч. эмульгатора (напр., тиогликолевого эфира, полученного из олеилового спирта и окиси этилена) в 45 ч. чистого бензина, 5 ч. CCl_4 и 2 ч. ксилола.
Н. Фрумкина

17526 П. Методы окисления полиоз или полиозосодержащих веществ с помощью азотной кислоты для получения макромолекулярных соединений, которые могут быть использованы в качестве составных частей моющих и очищающих веществ или катионообменников. Н ь ю в е н х ё й с (Werkwijze voor het met salpeterzuur oxyderen van polyosen en polyosen-bevattende stoffen tot macromoleculaire producten, die gebruikt kunnen worden als bestanddelen van inwcek-was-of reinigingsmiddelen of als kationenuitwesselaar. N i e u w e n h u i s K a r e l J o h a n n e s) [Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurweltenschappe — lijk Onderzoek ten behoeve van Nijverheid]. Голл. пат. 74351, 15.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14204 (англ.)]

Полиозы, в частности целлюлозу, окисляют HNO_3 в присутствии восстановителей, освобождающих окислы азота из HNO_3. В качестве восстановителей применяют метабисульфиты, гидросульфиты, тиосульфаты, сульфиды, As_2O_3, Sn и Sn-соли, ди-, три- и полисахариды (сахароза, лактоза, рафиноза) и обычный каменноугольный газ. Получают макромолекулярные поликарбоксильные соединения, которые можно применять в качестве катионообменников, осветлителей или моющих средств. П р и м е р: смесь 5 *г* хлопка-сырца, 14 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4) и 1,1 *г* декстрозы выдерживают при ~20°. После 100 час. получают 5 *г* оксицеллюлозы со степенью окисления 0,66.
Н. Баканов

17527 П. Способ изготовления невоспламеняющихся моющих средств для пишущих и подобных им машин. Ш м и д т (Verfahren zur Herstellung eines nicht entflammbaren Waschmittels für schreibmaschinen u. dgl. S c h m i d t B e r t h o l d). Пат. ФРГ 899945, 13.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **125**, № 15, 3514 (нем.)]

Патентуется невоспламеняющееся средство для чистки пишущих и подобных им машин, состоящее из 70—75% CCl_4 и 25—30% легко-летучего минер. (напр. машинного) масла, или технич. бензина. А. Бугоркова

См. также: Разделение жирных кислот 15921; изотермы адсорбции ненасыщ. жирных к-т 14956; окисление жиров 15254; р-ция Шиффа для ненасыщ. жиров 4598Бх; произ-во и рафинация высыхающих масел 17329; жиры водных беспозвоночных 5108Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

17528. Плотность и точная тензиометрия на сахарном заводе. П о ш а н (Densité et tensiométrie de précision en sucrerie. P o c h a n), Chim. analyt., 1955, **37**, № 6, 201—207 (франц.)

Для унификации терминологии предлагается пользоваться в сахарной пром-сти либо термином «истинная (действительная) плотность» (densité vraie, densité réelle) и отбросить термин «уд. масса» (masse specifique), или наоборот. Предлагается исключить из международного употребления термины «денсиметр», «гигрометр» и заменить их термином «ареометр». Их рекомендуется калибровать при 4, 20 и 50°, в зависимости от летучести и вязкости испытываемых жидкостей. Описан веретенообразный ареометр PAR, помещаемый в цилиндр с пазами, в которые входят выступы корпуса, препятствуя вращательному движению. PAR снабжен пневматич. приспособлением для лучшей наблюдаемости мениска и обеспечивает точность определения до 3-го десятичного знака. Описаны 3 типа ареоскопов, ареометры ARP, капиллярный тенсиометр, микроареометр и микроареоскоп, позволяющий быстрое определение плотности до 5-го десятичного знака, что необходимо при изучении явлений вспенивания.
В. Мунтерс

17529. Макрометоды для восстановления лактонов альдоновой кислоты в сахара. Приготовление L-глюкозы. Ф р а ш, И с б е л л (Macromethods for reducing aldonic lactones to sugars: the preparation of L-glucose. F r u s h H a r r i e t L., I s b e l l H o r a c e S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 5, 267—268 (англ.)

Описаны 2 макрометода (1,2) восстановления лактонов альдоновой к-ты амальгамой натрия в присутствии оксалата натрия в качестве буферного р-ра. В 1-ом применяют высокоскоростной смеситель, во 2-ом колбу из нержавеющей стали с мешалкой. 1. Восстановление L-глюконо-5-лактона в L-глюкозу: ~500 *мл* ледяной кашицы перемешивают с 55 *г* оксалата натрия и 10 *г* L-глюконо-σ-лактона в высокоскоростном смесителе, имеющем лопасти из нержавеющей стали. Через несколько секунд быстро добавляют 130 *г* 5%-ной амальгамы натрия, перемешивают в течение 15 мин. (т-ра поднимается до 33°). Ртуть отделяют и смесь нейтрализуют разб. р-ром NaOH до розовой окраски по фенолфталеину. Р-р упаривают под вакуумом до 100 *мл* и обрабатывают пятью объемами метанола. Образующийся осадок отделяют и промывают небольшим кол-вом метанола. Фильтрат концентрируют до 50 *мл* и снова обрабатывают 5-кратным объемом метанола. Осадок отфильтровывают и концентрируют до 50 *мл*, после чего пропускают через колонку с 60 *мл* смеси

анионо-катионо обменной смолы (на дне колонки помещена катионообменная смола). Р-р из колонки упаривают до 10 *мл*, разбавляют эквивалентным кол-вом метанола и затем 2-пропанолом до помутнения. Получают 8,92 *г* кристаллич. L-глюкозы, выход 88,3% (от теоретич).2. Восстановление D-глюконо-σ-лактона-1-C^{14}: 80 *г* оксалата натрия, 7 *г* сырого D-глюконо-σ-лактона-1-C^{14} (активность 5,330 μ *кюри*) и 500 *мл* ледяной воды помещают в 1-*л* колбу из нержавеющей стали, снабженную мощной мешалкой. Р-р сильно перемешивают и добавляют 180 *г* 5%-ного р-ра амальгамы натрия. Перемешивают 2 час. на ледяной бане, после чего ртуть отделяют, реакционную смесь подщелачивают по фенолфталеину и затем тщательно нейтрализуют щавелевой к-той. Кристаллич. соль Na отделяют и промывают метанолом. Водн. и метаноловый р-ры объединяют и концентрируют (под вакуумом) до 250 *мл*, после чего отделяют кристаллы оксалата натрия и промывают их метанолом. Фильтрат упаривают до 20 *мл* при т-ре ниже 40° и снова отделяют соль. Р-р снова концентрируют под вакуумом при 30° до сиропа, который разбавляют 5-кратным объемом метанола. Смесь фильтруют, осадок промывают 30 *мл* метанола (в 3 раза). Наконец, метаноловый р-р разбавляют равным кол-вом спирта и выделяющуюся соль отделяют и промывают метанолом. Фильтрат упаривают почти до полного удаления спирта, остаток разбавляют 50 *мл* воды и пропускают через колонку с 100 *мл* катионо-анионообменной смолы. Фильтрат и промывные воды колонки упаривают до 50 *мл* под вакуумом при т-ре не выше 40°, и р-р вымораживают. Остаток разбавляют 15 *мл* метанола и затем вызывают кристаллизацию добавлением 2-пропанола до помутнения. Получают (после отделения и перекристаллизации) 5,47 *г* кристаллич. D-глюкозы-1-C^{14}, содержащей 3,954 μ *кюри* C^{14}. Отмечено, что оба метода пригодны для приготовления значительных кол-в сахаров. Т. Рудольфи

17530. Анализ D-глюкозы и гентибиозы в гидроле методом разбавления с применением радиоизотопов. Соуден, Сприггс (Radioisotopic dilution analysis for D-glucose and gentiobiose in Hydrol. Sowden John C., Spriggs Alfred S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3539—3541 (англ.)

Определение в гидроле (остаточный сироп после кристаллизации глюкозы) содержания гентибиозы обычными методами дает заниженные результаты; состав олигосахаридов, являющихся продуктами кислотной реверсии глюкозы, сложен. Наряду с гентибиозой в гидроле имеется брахиоза, изомальтоза, мальтоза и α, α-трегалоза. Применение метода разбавления и радиоизотопов, исключающего изолирование отдельных сахаров, позволило более точно определить содержание гентибиозы, величина которой была установлена в 9% против 5—5,7%, как это считалось ранее. Описана методика приготовления стандартных радиоактивных р-ров сахаров, определения их содержания в гидроле и ф-ла для подсчета доброкачественности гидрола. Н. Баканов

17531. Гашение пены кормовой патоки в резервуарах. Жуков К. С., Сахарная пром-сть, 1953, № 4, 32—34

17532. Свойства крахмала, окисленного периодатом. Слон, Хофрейтер, Меллис, Вулф, (Properties of periodate oxidized starch. Sloan J.W., Hofreiter B. T., Mellies R. L., Wolff I. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 7, 1165—1172 (англ.)

Изучались свойства картофельного и зернового крахмалов (К), окисленных йодной к-той на 98%. Описана методика приготовления модифицированных образцов К и дана их хим. характеристика. Двумя методами (Гладдинга и Пурвеса) установлено превращение ангидроглюкозы в дикарбонильные соединения. Для установления степени окисления К исследовалось изменение величины удельного вращения окисленного К. Микроскопич. исследование гранул приготовленных препаратов К, окисленного до различных степеней, позволило установить приблизительную зависимость между величиной окисления и картиной двойного лучепреломления гранул в поляризованном свете. Приведены методика и результаты изучения растворимости, оптического вращения, поведения в водн. дисперсиях окисленного К и его р-ций с мочевиной, β-амилазой, аммиаком и *н*-бутанолом. Особо освещен вопрос и установлены технологич. параметры (т-ра, давление, время, влажность) по получению из окисленного К твердых, полупрозрачных пластич. масс. Приведены результаты исследований механич. свойств таких пластиков на твердость и на изгиб. Особо была изучена стойкость пластиков против хим. реагентов и воды. Н. Баканов

17533. Крахмал, растворимый в холодной воде. II. Дакс (Cold-water soluble starches. II. Dux Eric F. W.), Stärke, 1955, **7**, № 4, 81—85 (англ.; рез. нем.)

Указываются области применения крахмала, растворимого в холодной воде (РК) в клеях, в пищевой и текстильной пром-сти, полученного щел. обработкой и высушиванием на вальцевых сушилках. При высушивании нейтр. клейстера достигается лишь некоторая деполимеризация молекул крахмала; в присутствии свободного NaOH распад молекул идет глубже и пропорционально кол-ву имеющейся щелочи. В присутствии воздуха происходит некоторое окисление с образованием карбоксильной группы у 6-го атома углерода в глюкозной единице крахмальной молекулы. Образующийся остаток глюкуроновой к-ты дает соли Na, что и характеризует РК. Изложена роль «щел. числа» крахмала и методика его определения. Даны методы исследования и свойства РК, полученных высушиванием на вальцах, автоклавированием, выпариванием в вакууме, на распылительной сушилке и осаждением этанолом. Показано, что для определения щел. числа РК метод Шоха дает неверные результаты. Точно также непригоден метод осаждения этанолом для колич. определения крахмала, так как РК ограниченно растворяется в нем. Часть I см. РЖХим, 1955, 39129. Н. Баканов

17534. Динамика азотсодержащих соединений в процессе осахаривания крахмала. Накамура, Йосихиро (デン粉の酸糖化における含有窒素物の分布，中村赤夫,吉弘芳郎)，生産研究， Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 7, 24 (япон.)

Изучено изменение содержания различных форм азота в процессе гидролиза крахмала HCl и щавелевой к-той. Г. Н.

17535. К анализу крахмальных паток. Робинзон-Гёрнхардт (Zur Analyse von Stärkesirupen. Robinson Görnhardt L.), Stärke, 1955, **7**, № 12, 305—310 (нем.; рез. англ.)

Для критич. оценки методов анализа углеводного состава крахмальных паток исследованы 6 образцов с доброкачественностью (декстрозный эквивалент) от 34,2 до 62,9%. Определялась степень полимеризации, которая с ростом доброкачественности падает с 3 до 1,65, что указывает на малое кол-во в последнем случае высокополимерных соединений. Показано, что по средней величине степени полимеризации расчетным путем может быть вычислена влажность патоки. Определение глюкозы, мальтозы, и декстринов проводилось по методам Зихерта-Блейера, Триллера, сбраживания и хроматографии на бумаге. Определение кол-ва глюкозы методом Зихерта-Блейера является надежным. Для определения мальтозы и декстринов метод непри-

годен. Пересчет по Триллеру дает значения для мальтозы, которые фактически соответствуют сумме мальтозы и мальтотриозы (установлено хроматографич. методом). Определение декстринов методом сбраживания соответствует декстрину и мальтотриозе, найденным методом хроматографии. Средняя степень полимеризации декстринов, получаемая вычислением, характеризует декстриновую фракцию и зависит от степени гидролиза. Данные хроматографич. анализов указывают на то, что основное различие в качестве паток определяется соотношением глюкозы и декстринов и степенью полимеризации последних, так как во всех образцах сумма мальтозы и мальтотриозы изменялась очень мало. Н. Баканов

17536. Приготовление полноценного кленового сиропа на пунктах по переработке молока. Джордан, Косиковский, Марч (Full-flavored maple syrup process puts idle dairy units to work. Jordan W. K., Kosikowski F. V., March R. P.), Food Engng, 1954, **26**, № 5, 70—71, 179 (англ.)

Опытами по приготовлению сиропа из сока сахарного клена на оборудовании молочных з-дов доказана возможность получения продукта хорошего качества. Сироп, обладающий характерным кленовым вкусом и ароматом, получен предварительным увариванием сока в вакуум-аппарате до 45% сухих в-в и окончательным увариванием до 65,5% сухих в-в в открытом котле, обогреваемом паром. Хороший результат получен также при 0,5-час. варке уваренного в вакуум-аппарате сиропа в открытом котле, при поддержании постоянного содержания сухих в-в в нем, периодическим добавлением воды. Сироп, уваренный до 65% сухих в-в в вакуум-аппарате, по сравнению с обычным сиропом, уваренным в открытом котле, был слабо окрашен и не имел в достаточной степени привычного кленового вкуса и аромата. Продукт с желаемым цветом и ароматом получен также кипячением с обратным холодильником в течение 2 час. при 121,1° сиропа, содержащего 90% сухих в-в, с последующим разбавлением его сиропом из тростникового сахара. А. Кононов

17537 Д. Неполный гидролиз крахмала минеральными кислотами. Ван-Фоссен (The partial degradation of starch with mineral acid. Van Fossen Paul, Doct. diss., Princeton Univ., 1949), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 4, 502—503 (англ.)

17538 П. Метод получения сахаристых или алкогольных растворов и концентратов из крахмалсодержащих клубнеплодов. Нирман (Verfahren zur Gewinnung von zuckerhaltigen oder alkoholischen Lösungen bzw. Konzentraten aus stärkenhaltigen Knollengewächsen. Niermann Friedrich). Пат. ФРГ 928519, 2.06.55

Заключающиеся в клубнеплодах (картофель, топинамбур, морковь и др.) углеводы подвергаются ферментативному или кислотному осахариванию или сбраживанию, после чего отделенная фильтрацией жидкая фаза очищается один или несколько раз на ионообменниках (угольных или из искусств. смол). В процессе осахаривания или разжижения углеводов могут прибавляться ароматизирующие в-ва. Пример: картофель запаривается под давл. 2 *атм* и затем при 55—60° полностью осахаривается 3% солода. Отфильтрованный прозрачный сок очищается на Н- и ОН- обменниках от солей, после чего сгущается. Выход сахара составляет 80% по крахмалу картофеля. Процесс можно провести и с измельченным картофелем, из которого удаляется клеточный сок. Кашка затем кипятится при перемешивании в подкисленной HCl воде и при pH 2,7 осахаривается в автоклаве при 3 *атм* до отрицательной йодной р-ции. После нейтр-ции содой до pH 5,8 сироп отфильтровывается, обрабатывается осветляющими и осаждающими белок средствами и очищается на ионообменниках. Полученный чистый сок может быть сгущен или сброжен. В качестве ароматизирующего средства к картофелю в процессе его осахаривания солодом прибавляются протертые яблоки (1 *кг* на 10 *кг* картофеля). Н. Баканов

17539 П. Электрохимический способ получения оксиполисахаридов. Мелтреттер (Elektrochemical produktion of periodate oxypolysaccharides. Mehltretter Charles L.), [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2713553, 19.07.55

Патентуется способ получения оксиполисахаридов из полисахаридного материала при действии каталитич. кол-в HJO_4, в присутствии катода и анода (анод из PbO_2), при т-ре 5—50°. Через систему пропускают электрич. ток, при этом HJO_4 непрерывно превращается в HJO_3 в результате р-ции с полисахаридным в-вом, а HJO_3 непрерывно регенерируется на аноде в HJO_4. Пропускание тока продолжают до окисления почти всего кол-ва полисахарида. Катод погружен в щел. католит, заключенный в католитич. сосуд, а анод погружен в анолит. В ходе процесса нейтрализуют к-ту, образующуюся в анолите при поступлении в него порций отработанного и разбавленного католита. Г. Новоселова

17540 П. Пеногаситель (Schaumzerstörer) [Deceli Soc. An. Holding]. Австр. пат. 180913, 25.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4722—4723 (нем.)]

Патентуется предотвращение сильного образования пены, главным образом в выпарных аппаратах сахарных з-дов, путем установки резервуара над выпарным аппаратом и соединения их трубой. И. Левин

17541 П. Фракционирование крахмала (Fractionating starch) [Cooperatieve Verkoop-en Productievereniging van Aardappelmeel en Derivaten «Avebe» G. A.]. Австрал. пат. 164146, 4.08.55

Процесс разделения крахмала на амилозу и амилопектин состоит в том, что крахмал растворяют в воде при повышенной т-ре, после чего из охлажденного р-ра амилозу осаждают прибавлением алифатич. алкоголя, имеющего 4—8 атомов С или диизопропилкетоном, который полностью не смешивается с водой. Прибавление осадителя производится перед или после охлаждения в среду, конц-ия которой значительно ниже конц-ии насыщ. раствора. Н. Баканов

См. также: Методы определения моносахаридов 15942, 15943. Микроскопич. исслед. модифицированного крахмала 15947. Сахарная пром-сть; выпарной аппарат 17972; обогащение сахара витамином С 5562 Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *М. С. Гарденин*, *А. М. Емельянов*

17542. Испытание способа консервирования большого количества микроорганизмов. Финк (Recherche d'une méthode de conservation de quantités importantes de microorganismes. Fink), Inds. aliment., et agric., 1956, **73**, № 6, 439—400 (франц.)

Описаны опыты консервирования хлебопекарных дрожжей обработкой безводн. Na_2SO_4 (пропорция на 100 *г* дрожжей 62 *г* соли) и естественной сушкой кашицеобразной массы на стеклянной пластинке. Сухая рыхлая масса дрожжей, белая с поверхности и желтоватая внутри, хранилась во флаконах в течение нескольких лет, после чего было установлено, что дрожжи сохранили свою ферментативную силу и жизнеспособность. Отмечается возможность консервирования этим способом культур других микроорганизмов. А. Емельянов

17543. О влиянии некоторых жаропонижающих средств и температуры на дыхательные ферменты хлебо-

пекарных дрожжей. Калайджиев, Вулчева (On the influence of some antipyretic substances and temperature on the respiratory ferments of baker's yeast. Kalaidjiev A. T., Vulcheva L. V), Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 1, 67—70 (англ.; рез. русс.)

Исследованием действия пирамидона, антифебрина и хинина на «аэробные» и «анаэробные» дыхательные ферменты хлебопекарных дрожжей при различных т-рах установлено, что в конц-иях 0,05% (хинин, антифебрин) и 0,1% (пирамидон) они подавляют анаэробное клеточное дыхание, главным образом, при более высоких т-рах. А. Емельянов

17544. **Влияние продувания углекислоты на спиртовое брожение. Накано, Накамура, Томода** (アルコール醱酵に及ぼす炭酸ガス通氣の影響. 中羅繁, 中村赤夫, 友田宜室), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 839—842 (япон.)

17545. **Образование метанола в процессе брожения. I. Образование метанола в процессе спиртового брожения растворов сахара. Тамаки, Касано, Симада** (醱酵生產物中のメタノールについて. 第1報. 糖液醱酵時におけるメタノールの生成. 玉置彌榮, 笠野英明, 島田稔), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 8, 585—587 (япон.)

17546. **Изучение роли фосфорсодержащих соединений в производстве сакэ. 3. Изменение фосфорсодержащих соединений риса в процессе брожения при производстве сакэ. Мори, Ватанабэ** (清酒醸造に於ける燐成分の形態に關する研究. 第3報. 製麹中の燐成分について. 森太郎, 渡邊和夫), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 11, 421—425 (япон.; рез. англ.)

В японском шлифованном рисе содержится 3,04—6,06 *мг* на 100 *г* неорганич. P и 8,77—20,35 *мг* на 100 *г* кислоторастворимого общего P. В ходе брожения содержание общего P не изменяется, а неорганич. P уменьшается или увеличивается параллельно содержанию кислоторастворимого общего P, который обычно несколько уменьшается в начале образования мицелия и вновь увеличивается через 30 час. Предполагается, что неорганич. фосфорсодержащие соединения превращаются в органические, которые необходимы для развития мицелия, и затем последние постепенно вновь распадаются до неорганич. фосфоросодержащих в-в. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 2858. Г. Ошмян

17547. **Изучение несбраживающихся сахаров. VII. Анализ сахаров сакэ. Асо, Сибасаки, Ямаути** (非醱酵性糖に關する研究. 第7報. 清酒中の糖類の定量法及び分析結果に就て. 麻生清, 柴崎一雄, 山內文男), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 2, 47—52 (япон.; рез. англ.)

Методом хроматографии на бумаге изучены 13 образцов сакэ. Установлено содержание следующих сахаров (в *г* на 100 *мл*): общего сахара 4,35, редуцирующих сахаров 3,77, глюкозы 3,69, сакебиозы 0,08, койябиозы 0,08, изомальтозы 0,33, панозы 0,08, декстрантриозы 0,08, редуцирующего декстрина 0,20, арабинозы 0,001—0,003, ксилозы 0,001—0,005, галактозы, 0,003—0,006. Высшие и низшие сорта сакэ не отличались между собой по колич. и качеств. составу сахаров. Часть VI см. РЖХим, 1957, 2843. В. Гурни

17548. **К методике определения кислотности спирта. Егоров А. С., Висневская Г. Л.**, Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликероводоч. пром-сти, 1956, № 3, 172—176

Исследовано влияние этилового спирта на чувствительность индикаторов. Смесь ректификованного этилового спирта высшей очистки и воды кипятили в колбе с обратным холодильником для удаления CO_2. Крепость водно-спирт. р-ров определяли по расчету и спиртомером, pH — при помощи потенциометра ЛП-5 со стеклянным электродом при 20—22°. К 50 *мл* р-ра добавляли 2—4 капли р-ра фенолфталеина, нейтр. красного, розоловой к-ты или бромтимолового синего и из микробюретки 0,1 н. р-р NaOH или уксусной к-ты до получения окраски, характеризующей слабощелоч. р-цию. В смеси крепостью 50° образование окрашенной формы фенолфталеина происходило при более щел. р-ции, чем в чистой воде. Несколько менее четко это наблюдалось в отношении бромтимолового синего. Цвет нейтр. красного в спирто-водных смесях изменялся при более низких pH, чем в воде. На чувствительность розоловой к-ты присутствие спирта влияло незначительно. В виду того, что спирт практически не содержит свободной уксусной и других органич. к-т, рационально исключить определение кислотности при анализе спирта. Следует учитывать расход щелочи, требующейся для доведения р-ции водно-спиртовой смеси до pH перехода индикатора в щел. форму. При разработке методики определения содержания сложных эфиров в ректификованом и сыром спирте и промежуточных продуктах перегонки следует учесть влияние спирта на чувствительность индикаторов и константу диссоциации к-т и солей. Г. Новоселова

17549. **Состояние пивоваренной промышленности Англии. Уитли** (The brewing industry. Whitley W. A.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 4, 138—141, 147 (англ.)

Механизация с.-х. работ, в частности уборка ячменя комбайнами, заставила пивоваренные з-ды подсушивать зерна, так как его влажность доходила до 35%. Это же наблюдается и при механизированной уборке хмеля: повышенная влажность и большой процент дефектных шишек. Вводятся новые, более продуктивные сорта ячменя, дающие лучший солод. Принимаются меры по применению ультразвука для лучшего использования хмеля. В разливных цехах вводится полная автоматизация, а в других — механизация внутризаводского транспорта. Приводится обзор н.-и. работ. по пивоваренному произ-ву за 1954—55 гг. Библ. 54 назв. И. Бобрик

17550. **Использование тепла на пивоваренных заводах. Моррей, Бродбент** (Heat utilization in breweries. Murray M. V., Broadbent S. R.), J. Inst. Brew., 1955, **61**, № 4, 292—294 (англ.)

17551. **О фильтрации сусла** (Über Würzefiltration. MF), Brauwelt, 1955, **B95**, № 17, 214 (нем.)

Описывается способ фильтрации готового охмеленного сусла в спец. закрытой установке, служащей одновременно хмелецедильником. Фильтрующим слоем служит хмелевая дробина. При наличии установки отстойный чан и холодильник заменяются пластинчатым холодильником, а необходимость в фильтр-прессе для белкового отстоя отпадает. Удаление хмелевой дробины из установки производится в течение 2—3 мин. гидравлически. Преимущества закрытого процесса: стерильность сусла, чистота брожения, ускорение созревания и облегченная фильтрация пива. Предполагается, что отделения белковых хлопьев, образовавшихся при кипячении, недостаточно, так как белковые в-ва, выпадающие при охлаждении сусла, могут давать привкус в готовом пиве. См. также РЖХим, 1956, 66956. Р. Залманзон

17552. **Образование редуктонов при сушке солода и варке пива. Мюльбауэр, Майзель** (Die Bildung von Reduktonen beim Darr- und Sudprozeß. Mühlbauer Josef, Maisel Oscar), Brauwissenschaft, 1956, **9**, № 7, 176—181 (нем.; рез. англ.)

Исследовалось образование редуктонов и окисляемых в-в (р-ция ITT) в зависимости от т-ры сушки

солода (58, 75 и 80°) и при различных условиях варки пива. Образцы пива с небольшим кол-вом хмеля имели более интенсивную окраску и редуцирующие свойства, чем образцы с повышенным содержанием хмеля. Приводятся данные об изменениях сахаров и азотистых в-в в процессе переработки солода и варки пива. Установленное некоторыми исследователями уменьшение формольного азота и пептидов при меланоидиновой р-ции найдено также и при образовании редуктонов. При огневой варке пива обнаружено несколько больше высоко- и среднемолекулярных белковых в-в, чем при паровой варке. А. Емельянов

17553. Растворение солода. Определение углеводов в прорастающем ячмене. Зеленянский (A maláta oldottsága. Szénhidrat vizsgálatok csírázó árpában. Zelenyánszki Erzsébet), Elelm. ipar., 1955, 9, № 7, 215—219 (венг.; рез. русс.)

При начальном содержании в ячмене 1,3 сахарозы 0,2% трисахаридов, 0,1% тетрасахаридов, 0,1% пентасахаридов кол-во углеводов изменялось в процессе проращивания зерна следующим образом: сахарозы к концу первого дня 1%, 6 дня — 4%, 10 дня — 3,8%. Содержание глюкозы на 3 день — 0,9%, на 6 день и в дальнейшем — 3,5%. Особенно быстро содержание глюкозы растет с 5 дня (2,7%) на шестой, что связано с разложением β-глюкозанов (вязкость солода уменьшается). Достижение максим. содержания сахаров, по-видимому, соответствует концу практич. соложения (6 день). При сушке солода содержание редуцирующих сахаров уменьшается вследствие образования меланоидина. Определение сахаров велось хроматографией на бумаге (214 Мачерей и Шлейхера-Шюлла) р-ром бутанолпиридин-бзл.-вода 5 : 3 : 1 : 3 с проявлением *н*-аминофенолом; перед исследованием ферменты разрушались 96° спиртом. Отдельные компоненты идентифицировали по цветной р-ции Гамильтона-Шмидта. Данные подтверждаются определениями общего сахара по Бертрану. Г. Юдкович

17554. Изучение ячменя и солода. III. Новый метод определения прорастаемости. IV. Опыты с ячменем в состоянии покоя. V. Определение пленчатости и мучнистости ячменя. Поллок, Эссери, Керсоп (Studies in barley and malt. III. New and convenient germinative capacity test. IV. Experiments with dormant barley. V. Determination of husk-content and mealiness of barley. Pollock J. R. A., Essery R. E., Kirsop B. H.), J. Inst. Brew., 1955, 61, № 4, 295—300; 301—307; 1956, 62, № 2, 150—152 (англ.)

III. В результате проведенных опытов предложена следующая методика определения способности к прорастанию ячменя: 20—25 *мл* (≥210 зерен) образца размешивают с 50 *мл* H_2SO_4 (50 об. %) в течение 3 час. при ~20°. Добавляют ≥2 *л* воды, зерна тщательно промывают и растирают для удаления остатков оболочек. Обработанные зерна заливают 2%-ной суспензией $CaCO_3$ в воде и выдерживают 15 мин., после чего высушивают 15 мин. фильтровальной бумагой. На дно 2 чашек Петри (диам. 101,6 *мм*) помещают два кружка бумаги (диам. 90 *мм*, Ватман № 1 или черная № 29). В каждую чашку наливают 6 *мл* дистилл. воды и раскладывают в один слой на бумаге 100 обработанных к-той зерен. Чашки закрывают крышками и выдерживают 72 часа при 18°, после чего подсчитывают кол-во проросших зерен.

IV. Показано, что прорастаемость ячменя значительно возрастает при удалении эпидермиса зерен или при его повреждении. Эти опыты, а также результаты исследования влияния H_2O_2 и O_2 на прорастание ячменя установили, что следует различать 2 состояния покоя зерен: 1) объясняемое неспособностью покоящегося зерна к прорастанию даже при самых благоприятных естественных условиях, 2) резко выраженная чувствительность прорастающих зерен к увлажнению во время прорастания.

V. Удаление оболочек ячменя с помощью H_2SO_4 использовано для определения его пленчатости и мучнистости. Пленчатость определяют по разности веса сухих 1000 зерен ячменя до и после удаления оболочек. Мучнистость устанавливают визуальной оценкой по различной степени твердости зерен. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 60120. А. Емельянов

17555. Процессы «просачивания» в фильтрационном чане и при фильтрации горячего белкового осадка через хмель. Якоб (Sickerungsvorgänge-auch im lauterbottich und bei der Hopfenheißtrubfiltration. Jäkob Gottfr.), Brauwelt, 1956, B96, № 47, 779—782 (нем.)

Проводится аналогия процессов просачивания, происходящих при фильтрации сусла через дробину и горячего белкового осадка через хмель. Чтобы фильтрация шла хорошо, нужно избегать изменения структуры фильтрующего слоя. В фильтрационном чане это достигается медленной работой разрыхлителя. Р. Залманзон

17556. Оценка окончательной отделочной фильтрации пива через диатомит с асбестом. Хаберстро (The evaluation of final polish filtration of beer with diatomaceous earth plus asbestos. Haberstroh N. H.), Brewers J. (Chicago), 1954, 111, № 5, 35—36; Brewers Digest, 1954, 29, № 10, 59 (англ.)

Добавление в фильтрующую массу отборного асбестового волокна лучше, чем целлюлозного, благодаря высокой адсорбционной способности асбеста. Для окончательной фильтрации еще лучше прибавлять в пиво перед фильтрацией порошок диатомита. Способ дает возможность регулировать степень очистки пива. Н. Простосердова

17557. Об осветлении пива. Краусс, Ландшторфер (Erfahrungsbericht über Bierklärung. Krauß Gerhard, Landstorfer Josef), Brauwelt, 1956, 96B, № 35-36, 593—599 (нем.)

Обсуждаются 3 метода осветления готового пива: двойная фильтрация через фильтрмассу, кизельгуровая фильтрация и центрифугирование в закрытом сепараторе. Описана применяемая аппаратура, необходимые кол-ва фильтрмассы и кизельгура, продолжительность работы до перезарядки фильтров и центрифуги и производительность в *гл/часа*. Указан эффект осветления в относительных градусах мутности в зависимости от метода осветления, различной тонкости кизельгура, часовой производительности сепаратора. Сравнивается содержание микроорганизмов в осветленном тремя методами пиве, его колл. стойкость, способность к пенообразованию, содержание CO_2, цвет, pH, степень окисления и вкус. Двойная фильтрация через массу дает лучшее осветление и большую устойчивость к холоду, центрифугирование — худшее; в отношении биологич. чистоты осветленного пива на первом месте стоит центрифуга, кизельгуровая фильтрация в обоих случаях занимает среднее место. Вкус пива практически не изменяется в зависимости от степени осветления. Характер осветления не влияет на другие качеств. показатели. Результаты опытов подтверждены цифровыми данными. Р. Залманзон

17558. Технический и экономический результат осветления пива при помощи кизельгурового фильтра, фильтрационной массы и центрифуги. Краусс (Der brautechnische und virtschafliche Erfolg der Bierklärung mittels Kieselgur-Filter, Massenfilter und Zentrifuge. Krauß G.), Brauwelt, 1954, B, № 21, 309—312 (нем.)

Сравнительным испытанием фильтрования пива 3 способами: через кизельгур, через фильтрационную массу

и центрифугированием установлено, что лучшие результаты получаются при комбинации этих способов.
А. Емельянов

17559. **Производство дрожжей на пивоваренных заводах фирмы Tuborg Breweries Ltd. Олсен** (Yeast propagation and yeast handling in the Tuborg Breweries. Olsen V. Bernhard), Brewers Digest, 1956, **31**, № 7, 50—52, 54, 67 (англ.)

Подробное описание процесса и новой установки по размножению дрожжей на пивоваренном з-де в Копенгагене. Даны схематич. чертеж, фотогрфии установки и технологич. схема процесса размножения дрожжей, удаления их из бродильного чана, хранения и подачи их в сусло.
С. Светов

17560. **О сопротивлении пены. Якоб** (Der Schaumwiderstand. Jakob G.), Brauerei, 1956, **10**, № 51-52, 322—323 (нем.)

Рассмотрен вопрос о сопротивлении трения движущейся в трубе пивной пены. Вследствие значительно более развитой поверхности (слагающейся из суммы поверхностей отдельных пузырьков) пена оказывает большее сопротивление движению, чем жидкость, из которой она образована. Приводятся примеры. А. Емельянов

17561. **Об измерении пены. Линерт** (Betrachtungen zur Schaummessung. Lienert Hermann), Schweiz. Brauer.-Rundschau, 1955, **66**, № 1, 1—4 (нем.)

Из способов получения пены для проведения исследований пенообразующей и пеноудерживающей способности пива наиболее близким к практич. условиям является наливание жидкости в определенных, нормированных условиях. Однако при исследовании пеноудерживающей способности сусел и бутылочного пива приходится пользоваться для образования пены пропусканием через жидкость газа. Стандартизованный метод Росса и Кларка правильно характеризует устойчивость пены. Многочисленными анализами установлено, что различия последней в образцах пива с хорошей пеной четко проявляются между 3 и 4 мин. стояния налитого пива. Показано, что вначале спад пены происходит вследствие стекания сопутствующей пене жидкости, не участвующей в образовании пены. Параллельными опытами определения стойкости пены методом наливания и по методу Клоппера установлено соответствие значений Σ с измеренным по Клопперу временем существования пены.
А. Емельянов

17562. **Об измерениях пены. Рокита** (Etwas über Schaummessungen. Rokita W.), Internat. Fachzeitschrift. Brau-, Gärungs- und Kältetechn. 1955, **8**, № 3, 43—45 (нем.)

Для получения пены в жидкости пользуются в аналитич. практике следующими способами: 1) свободным падением (наливание), 2) пропусканием газа (CO_2 или воздуха), 3) взбалтыванием в атмосфере CO_2 и 4) насыпанием в жидкость стеклянного порошка. Показано, что высота пены при способе наливания, наиболее близкого к практич. условиям, зависит от содержания CO_2 в пиве. Пиво, содержащее мало CO_2, дает невысокую, но стойкую пену; пиво с большим кол-вом CO_2 образует много пены, которая быстро спадает. Способ наливания дает воспроизводимые результаты в строго нормированных условиях (кол-во пива, вид и величина бутылок, высота падения пива в делительную воронку, т-ра). Общий объем пива измеряют по истечении точно установленного времени и выражают в *см*^{3} или *г* пива, полученного после разрушения пены. Установлено, что в период между 2-й и 8-й минутами после наливания в делительную воронку 0,5 *л* пива происходит очень равномерное разрушение $\sim$80% первоначального объема пены. Величину разрушения пены выражают символом Σ, обозначающим среднее время существования одного пузырька пены в сек. $\Sigma = t/2{\cdot}303 \log [(b + c)/c]$, где t — время разрушения пены, $b + c$ — общий объем пены, c — объем остаточной пены по истечении срока наблюдения. Метод, предложенный Кларком и Россом для измерения величины Σ, подробно исследован Линертом и Вейерсмюллером, установившими влияние формы и величины цилиндров для измерения пены, кол-ва пива, взятого для определения и способа наливания, времени разрушения пены и т-ры, при которой проводят измерение, на величину Σ и предложившими стандартные условия для проведения измерений пены. Рассмотрены отличия этих условий от тех, которыми пользуется автор в аналогичных определениях, в связи с которыми получаются и разные значения Σ. Указано на недостаточность одного определения Σ для характеристики пены пива.
А. Емельянов

17563. **Насыщение воздухом как причина неточности измерений устойчивости пены. Де-Клерк, Бекиш** (Die Belüftung als Ursache der Ungenauigkeit bei Schaumhaltigkeitsmessungen. De Clerck J., Bekisch S.), Brauwelt, 1955, **B95**, № 41-42, 640, 642—644 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалось влияние насыщения воздухом сусла или пива на величину Σ, характеризующую устойчивость пены (ПУ). Отмечено увеличение Σ при аэрации сусла или пива, что установлено еще Блумом (Blom J. J., Inst. Brewing, 1937, **43**, 251). При наливании пива по методу Росса и Кларка в цилиндр, наполненный воздухом, ПУ увеличивается вследствие аэрации пива. Показано, что пена, полученная продуванием через пиво воздуха, в 2—3 раза устойчивее, чем при насыщении пива CO_2. Авторы считают, что изменение Σ в зависимости от поглощения пивом воздуха в процессе измерения ПУ является главной причиной неточностей и несовпадения результатов определений.
А. Емельянов

17564. **Насыщение возухом как причина неточности измерений устойчивости пены. Клоппер** (Die Belüftung als Ursache der Ungenauigkeit bei Schaumhaltigkeitsmessungen. Klopper W. J.), Brauwelt, 1955, № 67, 1097—1098 (нем.)

Обсуждаются причины неточностей при измерении устойчивости пены в пиве в связи со статьей Де-Клерка и Бекиша (см. пред. реф.). Автор считает, что причина аномалий при исследовании пива по методам Росса и Кларка состоит в том, что разрушение пены не является мономолекулярной р-цией и значение Σ возрастает в процессе разрушения пены. Для устранения аномальных результатов и получения более точных значений Σ предлагается установить определенное время для измерений стабильности пены. А. Емельянов

17565. **О влиянии различных факторов на реакцию I. T. T. Хартонг, Клоппер, Мендлик, Оппенорт, Вельдхейзен, Вейсенборн** (Een onderzoek naar de factoren die de I.T.T. bein-vloeden. Hartong B. D., Klopper W. J., Mendlik F., Oppenoorth W.F. F., Veldhuizen H. van, Weisenborn J. C. A.), Internat. tijdschr. brouw. et mout., 1955—1956, **15**, № 9-10, 161—173 (голл.; рез. англ., франц.)

Исследовано применение р-ции ITT (Indicator Time Test), предложенной Греем и Стоном (Gray P. P., Stone J., Wallerstein Laboratories Communucations. 1939, 5, 5) для характеристики восстанавливающих в-в сусла и пива. Р-ция состоит в титровании исследуемой жидкости 2,6-дихлорфенолиндофенолом и определении скорости обесцвечивания. Р-ры последнего лучше всего сохраняются в герметич. укупоренной посуде в ледяном шкафу. В этих условиях ими можно пользоваться в течение 14 дней. Изучено влияние конц-ии индикатора, степени разбавления пива, т-ры и присутствия ионов железа и меди. Установлено, что найденные величины окисляемых в-в зависят от pH: при pH 5,5

получены миним. значения. Различные восстанавливающие в-ва реагируют с индикатором с разной скоростью, даже тогда, когда их восстанавливающая способность одинакова. Показано, что ITT состоит, по-видимому, из двух последовательных р-ций. Наибольшее значение имеет та, которая проходит быстрее. А. Емельянов

17566. **Новый метод определения легко окисляемых веществ в пиве.** Клоппер (Een nieuwe methode ter bepaling van de oxydatiegevoeligheid van bier. Klopper W. J.), Internat. tijdschr. brouw. et mout., 1955—1956, 15, № 9-10, 174—178 (голл.; рез. англ., франц., нем.) Brauwissenschaft, 1956, № 3, 70—72 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что содержание в пиве легко окисляемых в-в имеет большое значение в оценке его качества. В связи с этим разработан метод анализа этих в-в, состоящий в титровании пива р-ром 2,6-дихлорфенолиндофенола с обесцвечиванием индикатора в 20 сек. Результаты выражают в γ-экв. редуцирующих в-в. Предлагаемый метод менее зависит от т-ры, чем метод Грея и Стона, так называемый ITT (Indicator Time Test) (Gray P. P., Stone J., Wallerstein Laboratories Communications, 1939, 5, 5), и дает хорошие результаты при колич. определении легко окисляемых в-в. А. Емельянов

17567. **Опыт применения «окислительно-восстановительного титрования» пива.** Хартонг (Die «Redoxtitration» des Bieres in der Praxis. Hartong B. D.), Brauwissenschaft, 1956, № 4, 105—106 (нем.; рез. англ.)

Проверен с целью упрощения для заводского контроля предложенный Клоппером (см. пред. реф.) метод определения быстроокисляемых в-в (I) в пиве, состоящий в титровании 0,001 н. дихлорфенолиндофенолом. 10 *мл* пива (из которого предварительно удалена CO_2) до его обесцвечивания (т. е. восстановления нормального цвета, сравниваемого с контрольным образцом пива) с отнесением результатов к 20 сек. титрования и выражением их в γ-экв на 1 *л* пива. Установлено, что время обесцвечивания пропорционально конц-ии (I), в связи с этим найдено возможным проводить только одно титрование образца, вычисляя восстановительно-окислительный титр (Redox — Titer) по ф-ле: R.T. = 20/*t*.*мл*.100, где *t* — время титрования. *мл* — кол-во *мл* 0,001 н. индикатора. Определения проводят без удаления из пива CO_2. 10 *мл* пива отбирают пипеткой прямо из бутылки, переносят в колбу, добавляют точно 0,5 *мл* 0,001 н. дихлорфенолиндофенола и отмечают время обесцвечивания. R. T. = 1000 γ-*экв*/*t*. Все определение длится 1 мин. и может проводиться при заводском контроле серийно. Подтверждено установленное Клоппером значение R.T. = 80 γ. *экв* для натурального светлого пива. При пересчете на *мл* воздуха в 1 *л* пива при ∼ 20° это соответствует ± 2,4 γ-*экв*, т. е. защитное действие (I) в-в пива против O_2 незначительно. А. Емельянов

17568. **О некоторых вредных для пивоваренного производства дрожжах, образующих пленку.** Виндиш (Ueber einige Kahmhefen als Bierschädlinge. Windisch S.), Brauerei, 1954, 8, № 23/24, 139—140, 142—143 (нем.; рез. англ. итал.)

В дополнение к хорошо известным видам пленкообразующих дрожжей (*Pichia membranaefaciens*, *Candida mycoderma* и *Candida krusei*) изучены некоторые другие разновидности *Candida*. Исследованием изменений pH, вкуса и аромата пива, а также его прозрачности под действием пленкообразующих дрожжей установлено, что все они вызывают помутнение пива только в присутствии бактерий главным образом молочнокислых. Однако запах и вкус пива заметно ухудшаются: 7 и 12 штаммов *Pichia membranaefaciens* сообщили пиву вкус квашеной капусты. А Емельянов

17569. **Расчет сырья и материалов для производства вермута.** Чокан (Calculul materiei prime şi a materialelor care intră în fabricaţia vinului vermut. Ciocan Const.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 6, 30—31 (рум.)

В выведении соответствующих ур-ний исходили из применения несодержащего сахара вина и ректификованного спирта. Даны ур-ния: $D=0{,}62\cdot b\cdot C$; $x = C - D - B - y$; $y = [C(a - a_1) + B(a_1 - a_3) + Da_1] : (a_2 - a_1)$, в которых: x—кол-во использованного вина (*л*), a_1—процент спирта в нем; y — кол-во использованного ректиф. спирта (*л*), a_2 — процент спирта в нем; B — мацерат (*л*), a_3 — процент спирта в нем: D — сахарный сироп (*л*); C — кол-во полученного вермута (*л*), a — процент спирта и b — процент сахара в нем (*кг/л*). В случаях, когда полученный вермут не соответствует стандарту (сахар, спирт), рекомендуют корректировать его, применяя известные ур-ния Желкевича. А. Марин

17570. **Антоцианы и окислительно-восстановительный потенциал вин.** Риберо-Гайон (Anthocyanes et potentiels d'oxydoréduction des vins. Ribéreau-Gayon J.), Bull. Office internat. vin., 1955, 28, № 295, 183—189 (франц.)

Антоцианы вина в связи с изменением окислительно-восстановительного потенциала играют важную роль в процессе его старения. Приведены работы советских авторов по исследованию и определению красящих в-в винограда и красных вин. В отношении антоцианов винограда метод советских авторов дает надежные результаты. В отношении вин не принята во внимание возможность при их старении деметоксилации энина и энидина. Автор разделяет точку зрения Чоговадзе на роль аглюконов в окислительно-восстановительных процессах в вине. Н. Простосердова

17571. **Основные приемы приготовления и хранения вина.** Негр (Principes tondamentaux de vinification et de conservation des vins. Nègre E.), Progr. agric. et vitic., 1955, 144, № 32-33, 88—96 (франц.)

Для покрытия металлич. поверхностей, соприкасающихся с вином, предлагается битумная эмульсия. Поверхность предварительно очищается от ржавчины р-ром "фосфатанта" и высушивается. Рассмотрены вопросы сбора и переработки (дата сбора, отбор средней пробы, анализы, график созревания и сортировка винограда), а также сульфитации винограда (свойства SO_2 и формы SO_2 нормы SO_2, задаваемого в вино и сусло; момент сульфитации). Отмечена способность SO_2 улучшать прозрачность вина, увеличивать сопротивляемость к воздействию бактерий и способствовать появлению при брожении и хранении меньшего кол-ва летучих к-т. См. РЖХим, 1956, 70257. Г. Валуйко

17572. **Международная конвенция по методам оценки качества вина.** — (Convenzione internazionale dei metodi, di analisi e di apprezzamento dei vini. —), Boll. lab. chim. provinc., 1956, 7, № 2, 65—68 (итал.)

17573. **Новая техника определения калия в винах, осаждением его в виде кислого тартрата.** Дейбнер, Бенар (Nouvelle technique de dosage du potassium dans les vins par précipitation á l'etat de tartrate acide. Deibner Léonce, Benard Pierre), Ann. falsific. et fraudes, 1955, 48, № 556, 165—180 (франц.)

Изучалось влияние на точность определения калия в винах разных факторов — минер. солей, продолжительности осаждения, т-ры, кол-ва реактива и др. На основе полученных данных разработана техника определения, обеспечивающая большую точность. Н. Простосердова

17574. **Новый чувствительный колориметрический метод определения следов остатка сахарозы и продуктов ее искусственного инвертирования в суслах**

и винах. Гарольо, Стелла (Proposta di un nuovo sensibilissimo metodo cromatico per rivelare nei mosti e nei vini tracce residue di saccarosio e di prodotti derivanti dalla sua inversione artificiale. Garoglio Pier Giovanni, Stella Clara), Riv. viticolt. e enol., 1955, 8, № 5, 155—166 (итал.)

Предлагаемый метод позволяет определять сахарозу или инвертированный сахар в виноградном сусле и винах в кол-ве 0,01—0,02%. Сущность метода состоит в получении цветной р-ции дифениламина с ω-оксиметилфурфуролом, образующимся в кислой среде при нагревании, за счет распада продуктов гидролиза сахарозы. Приэтом образуется аммонийная соль дифенилбензидина (голубого цвета). Колич. определение можно производить фотометрически. Вино или сусло предварительно подвергают дефекации основным уксуснокислым свинцом с прибавлением р-ра магнезии при нагревании на водяной бане, а затем перманганата калия.

Н. Простосердов

17575. Обработка вина и виноградного сусла антибиотиками. Сабо (A must és a bor kezélese antibiotikummal. Szabó István), Agràrtudomàny, 1956, 8, № 1, 15—16 (венг.)

17576. Утилизация отходов винограда. Асеро-Саэс (Aprovechamientos de residuos de la vid. Acero Saez Eduardo), Ion, 1955, 15, №167, 309—314 (исп.)

Указаны возможности использования отходов винограда. Побеги и листья могут служить кормом. Из виноградных выжимок без семян можно получать пентозаны, фурфурол, целлюлозу, лигнин, винный камень, виноградное масло; из дрожжевых осадков—винный камень, французскую чернь, удобрение. Кислотным гидролизом из целлюлозы возможно получение глюкозы, сухой перегонкой — смолы, полукокса, уксусной к-ты, метилового спирта, угля и газов.

Н. Простосердов

17577 П. Приготовление сусла (Preparation of worts) [A.P.V. Co., Ltd]. Англ. пат. 713069, 4.08.54

Смесь ячменного солода с теплой водой и с несоложенными крахмалистыми продуктами, напр. кукурузой или рисом, или без них, непрерывно накачивают из бака для смешивания в нижнюю часть башни. Т-ру смеси и ее движение в башне регулируют таким образом, чтобы ферментативное осахаривание полностью прошло за время, пока смесь дойдет до конца башни, и сусло постепенно отделилось от твердых частиц смеси. Приводится подробное описание и чертеж установки.

А. Емельянов

17578 П. Обработка вина и подобных ему напитков (Fining of wine and like beverages.) [Zyma-Blaes A.-G. Chemische Fabrik]. Англ. пат. 724657, 23.02.55

В процессе обработки напитков, напр. вина, а также сладких соков из яблок, груш, вишен, смородины, крыжовника, земляники и винограда к ним добавляют соединения инозита (I),в основном нерастворимые в этих напитках и осаждающие Fe, Cu, Zn, Mg и их соли. Осадок этих солей вместе с избытком сорбита удаляют декантацией или фильтрованием напитков. Напр., содинения I добавляют в виде жидкой кашицы в кол-ве 20—60 *г* на 1 *гл* напитка,смесь размешивают и оставляют стоять 8—14 дней. Можно добавлять также таннин или желатину. Из соединений I используют для этого его сложные фосфорнокислые эфиры или соли этих эфиров, в частности кальциевую соль тетрафосфата I.

А. Емельянов

См. также: Дрожжи, питательная ценность 5509Бх. Произ-во спирта: улучшение спиртового затора 5569Бх; открытие высших спиртов в спиртах брожения 15902; определение воды в этиловом спирте 15884. Ликеро-водочное произ-во: дрожжи для саке 5568Бх; подготовка воды 16506, 16507. Пиво: питательная ценность пивоваренного зерна 5584Бх; исслед. гумулона 14431. Вино: промежуточный обмен при яблочно-молочнокислом брожении 5570Бх; Р-витамины в-ва белых вин 5571Бх; обнаружение свободных аминокислот в вине 5507Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *М. С. Гарденин, А. М. Емельянов, А. Л. Прогорович*

17579. Химико-технологические методы в пищевой промышленности. Обработка жидкостей на заводе. Фокнер (Chemical engineering methods in the food industry. Handling of liquids in the factory. Falconer R.), Chemistry and Industry, 1954, № 35, 1058—1063 (англ.)

17580. Автоматическое регулирование pH в пищевой промышленности. Чигал (Význam automatické regulace pH pro potravinářský průmysl. Základy regulace pH a uspořádání regulačních obvodů. Číhal Karel), Průmysl potravin, 1956, 7, № 7, 303—310 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Рассмотрены значение и основные принципы автоматич. регулирования pH в различных отраслях пищевой пром-сти. Разобраны случаи регулирования pH с применением жидких реагентов, твердых в-в и газов. Отмечено возрастающее значение автоматич. электронных регуляторов.

Т. Сабурова

17581. Консервирование скоропортящихся продуктов излучением (холодная стерилизация и пастеризация). Видаль, Годар, Руссель (La conservation des denrées périssables par irradiation (pasteurisation et stérilisation froides). Vidal Pierre, Godard André, Roussel Lucien), Techn. lait., 1956, 12, № 211, 24—27; Rev. gén froid, 1956, 33, № 10, 1051—1055 (франц.)

Проблема облучения продуктов изучалась во Франции в течение 7 лет, в результате чего оборудована опытная установка с использованием отходов урана (обеспечивающая 20 000—30 000 фэр) для облучения пищевых продуктов.

А. Емельянов

17582. Гамма - облучение больших масс продуктов с применением движущихся препаратов. Радзиевский Г. Б., Биофизика, 1956, 1, № 5, 463—471

При γ-облучении больших масс продуктов, напр. овощей и картофеля, способ перемещающихся радиоактивных препаратов является более экономным, чем облучение на стационарных установках. В случаях, когда действие γ-облучения зависит только от дозы и не связано с временем, может оказаться выгодным облучение в течение всего времени хранения с применением малых активностей, что снижает затраты на препараты и необходимую защиту рабочего персонала. Вычисление распределения доз внутри контейнера для облучения и измерения, произведенные на модели, дали близко совпадающие результаты.

А. Емельянов

17583. Обоснование методов расчета стерилизации пищевых продуктов. Болл, Олсон (Foundation of food process calculation methods. Ball C. Olin, Olson F. C. W.), Food Res., 1955, 20, № 6, 666—686 (англ.)

Подробно рассмотрены основные принципы математич. расчета условий стерилизации консервов. Библ. 19 назв.

А. Е.

17584. Влияние снижения количества бактерий при предварительном нагревании на летальное действие стерилизации. Гурвич, Тишер (Effect of reduction in bacterial load due to previous exposure to heat during thermal process on lethal rates and

lethality. Hurwicz H., Tischer R. G.), Food Res., 1955, 20, № 3, 226—236 (англ.)

Метод определения стерилизующего действия нагревания применен к расчету непрерывного снижения кол-ва бактерий в ходе стерилизации. Дается подробное описание метода, расчетные ф-лы и сравнение его с методом Бигелоу (Bigelow W. D., and others, Heat penetration in processing canned foods. National Canners Association Bull. 1920, 16 L.) А. Емельянов

17585. **Некоторые вопросы исследования и хранения пищевых продуктов животного происхождения. Гилс** (Enkele problemen bij het onderzoek en bewaren van voedingsmiddelen van dierlijke corsprong, in het bijzonder van vlees. Gils J. H. J., van), Tijdschr. diergeneeskunde, 1956, 81, № 16, 741—754 (голл.)

17586. **Холодильное хранение пищевых продуктов. Подгорский** (Conservacion de los productos alimenticios por refrigeracion artificial. Podhorsky Miroslav), Ingenieria e ind., 1956, 24, № 267, 134—136, 138, 140 (исп.)

17587. **Замораживание брикетированных продуктов. Метод определения времени, потребного для замораживания пищевых продуктов. Танака** (ケークの凍結について. ケークをなせる食品の冷却凍結に要する時間を求める方法. 2,3 田中和夫), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1956, 31, № 342, 27—39; № 343, 36—46; № 344, 17—23 (япон.)

Изучены процессы, связанные с замораживанием крупных и мелких блоков мяса, птицы и рыбопродуктов. Выведено теоретич. ур-ние для вычисления времени, необходимого для замораживания брикетированных продуктов, и ф-ла для производственных расчетов. Проведено сравнительное исследование эксперим. и расчетных данных. Разработан вариант расчета для продукта, покрытого слоем жира или другого теплоизолирующего слоя. Г.Н.

17588. **Испарение воды и возгонка льда из охлажденных и замороженных пищевых продуктов животного происхождения в процессе хранения их в холодильнике. Танака** (冷蔵保管中の冷却食品, 凍結食品よりの水分の蒸發, 昇華について. 田中和夫), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 330, 18—27; № 331, 27—43 (япон.)

Рассмотрена теория процесса. Библ. 19 назв. Г. Н.

17589. **Увеличение объема пищевых продуктов и возникновение в них внутреннего давления в процессе их замораживания. Танака** (食品を凍結する時に起る體積の膨脹と内壓の發 生につい て. 田中和夫), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 327, 9—30 (япон).

Теоретическое исследование физ. процессов, связанных с замораживанием мяса, птицы и рыбы. Г.Н.

17590. **Покрытие для замораживаемых пищевых продуктов. 1, 2. Танака** (凍結せる食品へのグレーズの附着について. 1,2 田中和夫), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 328, 9—21; № 329, 1—10 (япон.)

Приведена рецептура защитного покрытия. Рассмотрена теория процессов, связанных с ее применением. Библ. 10 назв. Г.Н.

17591. **Холодильное хранение скоропортящихся продуктов в газовой среде. Матхур** (Refrigerated gas-storage of perishable foods. Mathur P. B.), Sci. and Culture, 1954, 20, № 2, 73—74 (англ.)

Хранение скоропортящихся продуктов при одновременном контроле т-ры и содержания в воздухе CO_2 и O_2 было разработано в Англии и впервые применено для яблок. В настоящее время разработан и приведен режим хранения в газовой среде для бананов, яиц, груш, охлажд. мяса, бэкона и рыбы. Г. Дезент

17592. **О надлежащих способах перевозки замороженных пищевых продуктов Вартеман.** (Gefrierkonserven sachgemäß befördern. Wartemann Werner), Lebensmittelindustrie, 1955, 2, № 12, 264—295 (нем.)

Указывается, что т-ра в центре замороженных продуктов должна быть —18°. В случае повышения т-ры >—15° требуется дополнительное охлаждение продуктов, не допускается вторичное замораживание дефростированных продуктов. Указана необходимость соблюдения всех надлежащих правил транспортировки замороженных продуктов с целью обеспечения их качества. Н. Токмачева

17593. **Экономическая и пищевая ценность соевых бобов и приготовление из них пищевых продуктов. Пинеда** (The economic food value of soybeans and its manufacture for food products. Pineda Felix A.), Agric. and. Industr., Life, 1956, 18, Iune, 8—9, 30; July, 8—9, 37 (англ.)

На Филиппинских островах соевые бобы потребляются в небольшом кол-ве для приготовления соусов, молока, сыра и других продуктов. Приводятся данные хим. состава и пищевой ценности соевой муки сравнительно с другими продуктами питания и указывается на экономич. целесообразность их потребления в питании. Описаны способы приготовления соевых продуктов: риса, молока и сыра. А. Емельянов

17594. **Организация производства и контроля при изготовлении детских консервов. Шоу** (Quality control builds confidence in baby foods. Shaw Kenneth F.), Food in Canada, 1956, 16, № 8, 18, 20, 37 (англ.)

Краткое сообщение об организации техно-хим. контроля и о санитарных мероприятиях на американском заводе, выпускающем детские консервы: поддержание чистоты оборудования и помещений, профилактические мероприятия по борьбе с вредителями и мухами, строгое соблюдение рецептур, строгий хим. и бактериологич. контроль произ-ва и систематич. дегустация готовых изделий. Т. Сабурова

17595. **Питательность консервов. Эге** (Konserves naeringsvaerdi. Ege Rich), Konserves, 1956, 14, № 9, 97—101 (дат.)

17596. **Быстрозамороженные супы. Фокс** (Quick-frozen soups. Fox Howard), Food, 1956, 25, № 294, 106—107 (англ.)

Сообщение об открытии новых предприятий по произ-ву быстрозамороженных супов и расширении ассортимента. С. С.

17597. **Оборудование пищевых предприятий. Терни** (Food processing plants. Turney Lawrence J.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 7, 1366—1367 (англ.)

Отмечается рост применения пластмасс на пищевых предприятиях для изготовления трубопроводов, резервуаров, транспортеров, деталей машин, пластмассовых покрытий и пр. и рассматриваются отдельные виды пластмасс, нашедших применение в пищевой пром-сти. Т. Сабурова

17598. **Отходы сельскохозяйственного производства. Трелоган, Уэлс** (Agricultural surpluses and waste. Trelogan Harry C., Wells O. V.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 7, 1390—1392 (англ.)

Рассмотрена возможность использования отходов с.-х. произ-ва в качестве дополнительного источника белков, жиров, углеводов и минер. в-в. Г. Н.

17599. **Пятидесятилетний юбилей опытной сельскохозяйственной станции в Летбридже (Канада). Кенни** (Lethbridge celebrates 50th year of experimental farming. Kenney C. H.), Canad. Food Inds, 1956, 27, № 6, 37, 39, 41 (англ.)

Обзор деятельности станции в области выявления новых улучшенных местных сортов с.-х. культур,

улучшения методов технологии переработки растительного сырья, помощи, оказываемой консервной пром-сти. Н. С.

17600. **О промышленной ценности различных сортов алжирской твердой пшеницы. Зубовский** (Note sur la valeur industrielle des différentes variétés des blés durs de culture algérienne. Zoubovsky M.), Bull. Ecole franc. meunerie, 1956, № 153, 121—124 (франц.)

Данные технологич. сортоиспытания 10 сортов твердой пшеницы, произрастающей в Алжире. А. Е.

17601. **О технологических свойствах пшеницы Красноярского края. Цорфас С.,** Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 8, 15—18

Приводятся результаты опытных помолов, на основании которых делается вывод, что при определенных условиях подготовки зерна и соблюдении высокого режима извлечения на первых трех драных системах можно получить муки высшего сорта ~10% (зольность 0,50—0,54%), высоких сортов 44—48% (зольность 0,60—0,68%) и общий выход муки 76—77% (зольность 0,84—0,91%). При переработке кондиционной пшеницы выход муки высоких сортов увеличивается и качество ее улучшается. Отмечено сильное влияние переувлажнения пшеницы на ее помольные свойства вследствие повышения вязкости эндосперма, затрудняющего отделение его от оболочек и высеивание муки. Влажность перед помолом должна быть ⩽14—14,6%. Сочетание высокого режима измельчения на основных данных системах с двухступенчатым просеиванием крупно-дунстовых продуктов дает достаточное кол-во крупок и дунста высокого качества для эффективной работы шлифовальных и размольных систем. А. Емельянов

17602. **Методы определения качества пшеницы. Миллер, Джонсон** (Testing wheat for guality. Miller Byron S., Johnson John A.), Baker's Digest, 1956, 30, № 3, 33—38 (англ.)

В обзоре работ (1917—1955 гг.) рассмотрено применение физ., хим., физ.-хим., реологич. и технологич. методов исследования пшеницы для определения ее помольных и хлебопекарных свойств. Библ. 22 назв. А. Е.

17603. **Сушка пшеницы в складе подогретым воздухом. Баум А.,** Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 8, 9—12

Описан опыт сушки пшеницы в зимних условиях на Канском приемном пункте Красноярского края. Сушку производили непосредственно на складе, продувая через насыпь пшеницы (300 *т*, высота 2,5 *м*, с понижением у стен до 1,5 *м*, площадь 160 *м*²) воздух, нагретый в топке передвижной зерносушилки «Кузбасс» и нагнетаемый в склад вентилятором № 4 типа ЦАГИ. Т-ра воздуха в начале опыта 60°, через 24 часа 80°, через последующие 24 часа 100° и через 72 часа после пуска 130°. В результате сушки зерна в насыпи влажность его понизилась с 18,7 до 17,5 %. На этом опыт был прекращен. В процессе опыта производилось измерение распределения т-ры в насыпи и определение качества клейковины и всхожести зерна после сушки. Установлена возможность сушки зерна смесью топочных газов с наружным воздухом непосредственно в насыпи на складе, оборудованном установкой для активного вентилирования; однако указывается на необходимость проведения предварительных опытов для установления способов более равномерного подсушивания и нагрева зерна в разных точках насыпи, а также на ряд технич. изменений в установке для сушки (замена вентилятора, искрогасителя и пр.). А. Емельянов

17604. **Изменение свойств зерна на разных стадиях самосогревания. Забродский А. Г., Положишник А. Ф.,** Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, № 3, 5—15

Изучена возможность определения качества зерна и категории его дефектности по коллоиднохим. показателям, определяемым при помощи несложных методов. Самосогреванию подвергали доброкачественное зерно пшеницы, ржи, ячменя и овса, т-ра которого в результате увлажнения повышалась: при I степени порчи до 20°, при II — до 25—30°, при III — до 34—38° и при IV — до 38—45°. Цветность зерна определяли спектрофотометрически, растворимость—прецизионным рефрактометром, содержание связанной воды — по Думанскому (Думанский А. В. и др. Связанная вода в хлебопечении, Снабтехиздат, 1934), фильтруемость и пенистость — по Кульману, сахара — по схеме Кизеля, общий и водорастворимый азот — по Кьельдалю, аминный — по Ван-Сляйку. На основании закономерных изменений коллоиднохим. свойств зерна на разных стадиях его самосогревания установлена возможность качеств. оценки зерна и определения его дефектности на основании определения объемного веса, цветности, кислотности, растворимости, набухаемости и содержания водорастворимого и аминного азота. О начальной стадии порчи зерна можно судить также по фильтрующей и пенообразующей способности и по диастатич. активности. Г. Новоселова

17605. **Скоростное определение влажности зернопродуктов в высокочастотном сушильном шкафу. Салганик И.,** Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 9, 14—17

Проведены опыты определения влажности в пшенице (целое и размолотое зрено), перловой и гречневой крупах и в пшеничных отрубях в высокочастотном сушильном шкафу, сконструированном для скоростного определения влажности хлопка-сырца и переоборудованном для высушивания зерна. Параллельно влажность этих же образцов определяли высушиванием до постоянного веса по стандартному методу. Полученные близкие результаты свидетельствуют о возможности такого определения с сокращением продолжительности сушки с 40 до 8 мин., а также о возможности определения влаги в целом зерне. Приводится описание и фотография высокочастотного шкафа и его электрич. схема. Отмечены вопросы, требующие дальнейшего уточнения. А. Емельянов

17606. **Гидротермическая обработка проса. Гусев П., Хабе Л.,** Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 9, 22—24

В результате лабор. и заводских опытов разработана технологич. схема пропаривания проса насыщ. паром под давл. 3—4 *ати* в течение 5 мин. в пропаривателях системы Неруша с последующей сушкой в паровых сушилках. Приведена также технологич. схема переработки пропаренного проса на пшено. Отмечается улучшение качества пшена: ускорение развариваемости до 15—17 мин., увеличение привара примерно на 20%. Каша получается рассыпчатой, нормального цвета и вкуса. Стойкость пшена из пропаренного проса при хранении увеличивается в 2—2,5 раза. Приводятся данные по внедрению новой технологии на крупяных з-дах СССР. А. Емельянов

17607. **Улучшение качества продуктов из овса (толокна и геркулеса) путем введения в их производство процессов осахаривания. Писарев Н. С., Коробкина Г. С.,** Вопр. питания, 1956, 15, № 5, 48—52

Для повышения вкусовых качеств толокна и геркулеса и увеличения сроков их хранения приведены заводские опыты по осахариванию овсяной крупы овсяным и ячменным солодом. В результате опытов предлагается след. технологич. схема произ-ва: 1) получение крупы из овса — обычным способом; 2) приготовление солодового экстракта: ячменный солод размалывают, просеивают и настаивают с водой (1 : 3) в течение 1,5—2 часа при 20—25°. Отделяют экстракт центрифугированием; 3) варка крупы почти до готовности, охлаждение до

70%; влажность вареной крупы 35—40%; 4) осахаривание; охлажденную до 70° вареную крупу смешивают в котле с паровым обогревом с солодовым экстрактом (10% от веса крупы) и осахаривают 1,5—2 часа при 55—65°; 5) сушка на вальцовой сушилке (давл. пара 2 *атм*) до 3—5% влажности; 6) размол и просеивание (для толокна), как обычно. Полученные по этой схеме продукты имели сладкий вкус с ореховым привкусом. Осахаренные толокно и геркулес можно хранить более 12 месяцев, т. е. в 2—3 раза дольше, чем обычные
А. Емельянов

17608. Исследование констант жира сортовой пшеничной муки. Багрина М. И., Рудакова Н. А., Сб. студ. науч. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, М., Госторгиздат, 1956, 82—86

Изучались константы жира (кислотное, йодное, перекисное числа, коэфф. рефракции, числа эфирности и омыления) различных сортов свежей пшеничной муки и после хранения ее в течение 4 месяцев при 18—20° и относительной влажности воздуха 70—75%. Установлено, что константы жира муки различных сортов мало отличаются между собой как в свежей муке, так и после ее хранения. А. Прогорович

17609. Фотометрическое измерение степени потемнения муки при влажной пробе Пекара. Гальтер (Photometrische Messung der Pekar-Nachdunkelung an Mehlen als Empfindlichkeitstest. Galter), Mühle, 1956, **93**, № 29, 412—413 (нем.)

Приводятся результаты измерения изменений величин фотометрич. яркости влажной муки по Пекару с помощью электроремиссионного фотометра при выдержке образцов муки до 26 мин., а также сравнительные данные фотометрич. яркости пшеничной и ржаной муки и ее зольности. А. Емельянов

17610. Новые взгляды на кислотность муки. Жофруа (Vues nouvelles sur l'acidité des farines. Geoffroy R.), Bull. Ecole franc. meunerie, 1956, № 153, 113—115 (франц.)

Сравнительным определением кислотности различных сортов муки 4 методами экстракции: 1) этиловым спиртом (95°), 2) петр. эфиром, 3) изопропиловым спиртом, 4) водой установлено преимущество 1-го метода.
А. Е.

17611. Определение аскорбиновой кислоты в муке и мучнистых пищевых продуктах хроматографией на бумаге. Беккер, Хоппе (Die papierchromatographische Erfassung der Ascorbinsäure in Mehlen und mehlähnlichen Lebensmitteln. Becker Erich, Hoppe Helga), Z. Lebensmittel-Untersuch- und -Forsch., 1956, **104**, № 1, 21—23 (нем.)

500 *г* муки ($\geqslant$0,02% аскорбиновой к-ты (I); при большем содержании I навеску и реактивы соответственно уменьшают) взбалтывают с 600—700 *мл* CH_3OH, с добавлением 50 *мл* $(COOH)_2$, фильтруют, фильтрат сгущают до 30—50 *мл* и центрифугируют. Надосадочную жидкость упаривают и хроматографируют с р-рителем: 50 *мл* бутанола +10 *мг* воды +2 *г* $(COOH)_2$ + несколько кристаллов KCN, нисходящим способом; проявляют молибденовым реактивом и пятна сравнивают с 0,25%-ным р-ром чистой I, стабилизованной прибавлением $(COOH)_2$ (срок хранения ~14 дней) и хроматографируемой параллельно с р-ром образца.
М. Щербачева

17612. Контроль в мукомольном производстве. Шопен (Le contrôle en meunerie. Chopin M.), Techn. meunière, 1956, № 55, 11—16 (франц.)

Приводится описание и фотографии: 1) сушильного шкафа новой конструкции, состоящего из 20 отдельных ячеек с постоянной т-рой (102° или 130°); 2) аппарата для быстрого определения влажности зерна и муки по ацетиленовому пламени; 3) аппаратуры для определения зольности и 4) альвеографа. А. Емельянов

17613. Техника хлебопечения. Неммерс (Baking our daily bread. Nemmers R. J.), Compressed Air Mag., 1955, **60**, № 1,2—8 (англ.)

Обзор развития хлепопечения от доисторических времен до наших дней, с описанием процесса механизации и автоматизации произ-ва, а также пневматич. приспособлений и машин, применяемых в настоящее время в хлебопечении. В. Базарнова

17614. Способ непрерывного приготовления мучной заварки. Лисовенко А. Т., Когденко В. С., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, 2, 8—15

Исследованием влияния барботирования пара в смесь муки и воды на кислотообразование и осахаривание заварок для жидких дрожжей установлено, что лучшие результаты получаются при нагревании водно-мучной смеси до 65—70° в течение 5 мин. Приводится описание заварочной машины (конструкции А. Т. Лисовенко), в которой приготовление мучной заварки производится непрерывно смешиванием муки с горячей водой или нагревом водно-мучной смеси паром. Производительность 70 *мл/сек* для з-да, выпускающего 60 *т* хлебобулочных изделий в сутки. А. Емельянов

17615. Изучение хлебопечения X. О механизме окисления теста. Мацумото (パン醗焙に關する研究. 第 10 報. 酸化剤による Dough 改良機構について. 松本博), 醗酵工學雜誌, Хакке когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, № 2, 65—70 (япон.; рез. англ.)

Исследовалось влияние на размягчение теста в процессе отлежки добавок 10, 15 и 20 *мг%* *п*-хлорбензоата ртути (I) — специфич. реактива на SH-группу, и 6 *мг%* $KBrO_3$, вносимых порознь и в смеси. Тесто замешивали с 60—63% воды по отношению к весу муки. Контролем служило тесто без добавок. Тесто характеризовалось величиной отношения конечной скорости истечения через пластометр к начальной и показателями экстенсограмм (максим. упругостью и растяжимостью, площадью экстенсограммы). Исследовалось также влияние на тесто добавок 10 *мг%* $NaHSO_3$, определяемое пластометром и фаринографом. Установлено: 1) пластометр определяет степень размягчения теста при отлежке в точном соответствии с органолептич. оценкой наощупь и более чувствителен к изменениям физ. состояния теста от воздействия окислителей, чем фаринограф; 2) пластометр показывает, что I не понижает скорости размягчения теста даже при добавке кол-ва, превышающего эквивалентное содержание в муке SH-групп; 3) добавка 15 *мг%* I снижает влияние на тесто $KBrO_3$, что подтверждается и экстенсограммами. На основе полученных результатов предполагается, что размягчение теста, фиксируемое пластометром, не является следствием воздействия ферментов, типа папаина, и что действие $KBrO_3$, задерживающее размягчение и улучшающее физ. свойства теста, отмеченные экстенсограммами, относится к SH-группам молекул клейковины. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 76707. В. Базарнова

17616. Вопросы хлебопечения. Вольтер (Zeitnahe Fragen der Brotherstellung. Wolter K.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 9, 177—181 (нем.)

Рассмотрены различные способы тестоведения с ржаной мукой из проросшего зерна и вопрос о быстром черствении пеклеванного хлеба. А. Е.

17617. Правильное использование сырья при производстве хлеба. Ури (Pravilno iskorištenje sirovina pri izradi kruha. Uri Franjo), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 12, 254 (хорв.)

Обсуждается вопрос рационального использования сырья при произ-ве хлеба с тем, чтобы избежать потерь в виде паров спирта, образующегося в результате брожения. Предлагается вместо дрожжей употреблять хим. агенты, не вызывающие брожения, или использовать образующиеся пары спирта, конденсируя их в спец. установке. З. Лебедева

17618. **Изменение количества и состава водорастворимых веществ в процессе приготовления ржаного хлеба. Петрова А. С., Ульянова Л. П.,** Сб. студ. науч. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, М., Госторгиздат, 1956, 76—81

Изучено содержание водорастворимых в-в (ВВ) на отдельных стадиях технологич. процесса произ-ва хлеба. Установлено, что кол-во ВВ в процессе брожения теста увеличивается в среднем с 13 до 17%. При выпечке содержание ВВ еще повышается, достигая в мякише хлеба в среднем 19%, в корке 20%. Накопление ВВ происходит не за счет сахаров и растворимых в воде белковых в-в, а в основном за счет растворимого крахмала и декстрина и в незначительной доле за счет минер. солей. А. Прогорович

17619. **Международное совещание кондитеров в Риме. Фелстед** (Confectioners discuss their problems at international meeting. Felstead D. R.), Food Manufacture, 1956, 31, № 6, 245—246 (англ.)

Перечень обсуждавшихся вопросов: автоматизация процессов произ-ва, кондиционирование воздуха, вопросы поставки сахара и цен на него, применение сорбита и его характеристика, аналитич. методы исследования продукта. В. Д.

17620. **Вафли для диабетиков** (Vollkorn-Waffeln, ein ideales Diabetiker-Gebäck. K. G.), Gordian, 1956, 56, № 1333, 35 (нем.)

Рекомендуется выпускать вафли для диабетиков из пшеничной или ржаной муки грубого помола, растительного масла, соли и соды. Выпечка производится преимущественно в барабанных вафельных печах. Листы после выпечки укладываются в ящички под грузом и после охлаждения разрезаются на доли. Для сохранения свежести вафли рекомендуется упаковывать фольгу. Л. Лисагор

17621. **Качество крахмала определяет качество пирогов. Мак-Юэн** (Quality starches are the basis of quality pies. MacEwen Niel H.), Canad. Baker, 1956, 69, № 3, 44, 46, 53 (англ.)

Рекомендуется применять незерновые крахмалы для получения лучшей консистенции и соблюдения хорошего качества начинок для пирогов. Излагаются технологич. условия обработки крахмала при произ-ве различных видов начинок. Л. Т.

17622. **Применение сухого молока и сливок при изготовлении мучных кондитерских изделий. Дёрнер** (Der Einsatz von Milch- und Sahnepulver bei der Feingebäckherstellung. Dörner H.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 154 (нем.)

Рассмотрено применение сухого молока и сливок в произ-ве печенья (РЖХим, 1956, 49230). Приводятся результаты определения лактозы в хлебе с добавлением 3% сухого обезжиренного молока, из которых следует, что в процессе выпечки содержание лактозы не снижается. Общее содержание белковых в-в в хлебе повышается на 0,5—0,6%, кол-во Са—в среднем на 0,04%. А. Емельянов

17623. **Влияние четырех фракций муки из двух типов пшеницы на качество бисквита. Зерингер, Брайант, Персониус** (Effects on baking powder biscuits of four flour components used in two proportions. Zaehringer Mary V., Briant Alice M., Personius Catherine J.), Cereal Chem., 1956, **33**, № 3, 170—180 (англ.)

Исследовано влияние клейковины, крахмала, амилодекстрина и водорастворимых в-в, выделенных из муки твердой (МТП) и мягкой пшеницы (ММП) на качество бисквита. Применение МПТ повышает водопоглотительную способность муки, увеличивает сжимаемость и эластичность теста, а бисквит имеет более темный цвет корочки, увеличенный объем и менее нежный вкус по сравнению с приготовленным из ММП. Клейковина МПТ влияет на увеличение объема, появление более бледной и менее нежной корочки. Водорастворимые в-ва МПТ уменьшают объем и делают менее нежными корочку и мякиш бисквита. Крахмал МТП влияет на увеличение объема, появление темно-коричневого цвета и более нежной корочки. Амилодекстрин МТП влияет на уменьшение сжимаемости теста, уменьшение объема и появление более темного цвета корочки бисквита. Л. Токарев

17624. **О потере жира при обжарке какао-бобов. Финке** (Über den Kakaobutterverlust bei der Kakaobohnenröstung. Fincke Heinrich), Gordian, 1956, 56, № 1334, 13—14 (нем.)

Указывается, что последние н.-и. работы на дают решения данного вопроса. Авторы не учитывают возможности потери сухих нежировых в-в ядра и шелухи какао-бобов в процессе обжарки, а также, что в сыром жире какаовеллы содержится, в среднем 10% неомыляемых в-в, а в ядре только 0,4%, поэтому экстрагирование жира из бобов в шелухе не может дать правильного решения вопроса. Потери жира в ядре могут происходить только от перехода части жира в шелуху. В. Реутов

17625. **Управление кристаллизацией масла какао лучистым охлаждением. Морган** (Crystallization control through radiant cooling. Morgan Edwin H.), Manufact. Confectioner, 1956, **36**, № 1, 19, 20, 22, 24—27 (англ.)

Экспериментальным путем доказывается преимущество лучистого охлаждения конфет, глазированных шоколадом, перед обычным охдаждением воздухом. Оно осуществлялось установкой по бокам и под конвейерной лентой охлаждающих панелей с т-рой $\sim 0°$. Поверхность конфет имела лучший блеск и не имела склонности к поседению глазури. Масло какао под влиянием лучистого охлаждения кристаллизуется в β-форме (наиболее устойчивой), что обеспечивает длительное сохранение нормального вида поверхностей шоколадных изделий. Этот эффект зависит в некоторой степени и от времени облучения, наилучший срок которого можно установить опытным путем. В. Реутов

17626. **Изучение процесса сушки блоков полуфабриката для производства молочного шоколада. Сондерс** (A study of the drying of milk crumb. Saunders James), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 2, 110—116 (англ.)

Продукт представляет собой рыхлую хрупкую массу, содержащую 35% плотного в-ва молока, 50% сахарозы и 10% тертого какао. Подсгущенное молоко с сахарозой смешивают с шоколадом, смесь, содержащую 15% влаги, помещают в лотки и сушат под вакуумом до влажности 1%. Изучен механизм сушки продукта путем измерения т-ры и влажности в различных частях блоков в процессе сушки. Нижняя и боковые поверхности блоков отдавали воду с такой же интенсивностью, как верхняя, и зона невысушенной массы сокращалась равномерно в направлении от всех поверхностей к центру. Высушенные блоки легко вынимались из лотков. Неодинаковое течение процесса сушки во внутренней и наружной частях блоков вызывала неоднородность продукта, что может отразиться на качестве шоколада, изготовленного с применением этого продукта. Приведены кривые, характеризующие ход процесса сушки. Г. Новоселова

17627. **Ферментация какао. Уодсуэрд, Хаут** (Cocoa fermentation. Wadsworth P. V., Howat G. R.), Nature, 1954, **174**, № 4426, 392—394 (англ.)

Описываются способы ферментации небольшого кол-ва какао-бобов для определения их качества и степени пригодности для шоколадного произ-ва. Свежевыделенные семена из одного или двух плодов какао подвергаются ферментации в лабор. асептич. условиях с добавкой чистых культур дрожжей *Hansenula anomala* и *Bacillus orleanense*. В. Реутов

17628. Обжарка молочного порошка для шоколадного производства. Л и б и г (Röstung von Milchpulver bei der Schokoladenfabrikation. L i e b i g A. W a l t e r), Molk.-und Käser.-Ztg, 1956, **7**, № 28, 908—909 (нем.)

Рекомендуемая некоторыми авторами обжарка молочного порошка ИК-лучами вызывает, кроме высушивания его, карамелизацию сахара и возможное изменение белковых в-в. Шоколад, приготовленный на обжаренном порошке, имеет особый, отличный от обычного вкус, который может затруднять сбыт продукции, поэтому обжарку можно рекомендовать только в случаях, когда порошок при хранении слишком увлажнился или изменил вкус. В. Реутов

17629. Шоколадная крошка. М а к - К е й б (Chocalate crumb uses little storage space; gives gooq mikture. M c C a b e T e r r e n c e W.), Candy Ind., 1956, **24**, № 11, 16, 23 (англ.)

Шоколадная крошка представляет собой гомогенную смесь из 50% сахара, 40% сухого цельного молока и 10% тертого какао. Влажность ее 1—3%. Она хорошо сохраняется и очень удобна для использования в шоколадном произ-ве. Крошка изготовляется путем уваривания молока с сахаром в вакуум-аппарате до влажности 10% с последующим смешиванием с тертым какао. Окончательно масса высушивается в вакуум-камерах. Процесс изготовления может выполняться поточным способом. В. Реутов

17630. Темперирование шоколада. К е м п ф (Tempering of chocolate. K e m p f N o r m a n W.), Rev. internat. chocolat, 1955, **10**, № 11, 461—462 (англ.)

Популярное изложение явлений полиморфизма масла какао в применении к практике темперирования шоколадных масс при произ-ве плиточного шоколада и глазури. М. А.

17631. Проверка герметичности упаковки в вакууме под водой. К л е й н е р т (Der Unterwasser-Vacuumtest an «Hermetic-Packungen». K l e i n e r t J.), Gordian, 1956, **56**, № 1338, 32—36; Rev. internat. Chocolat., 1956, **11**, № 9, 386—393 (нем.)

Предложен простой метод проверки герметичности упаковки шоколада в эксикаторе под вакуумом. Исследуемые образцы помещают под воду и наблюдают появление пузырьков. Приводится подробное описание метода и данные испытания образцов упаковки с математич. обработкой результатов. А. Емельянов

17632. Производство плодового желе. II. Влияние некоторых желирующих веществ на образование плодовых студней. Т а р у т а н и (果實ゼリー製造に關する研究. 第 2 報. 果實ゼリー凝膠補助劑の効果に就いて. 樽谷隆之), 園藝學會雜誌, Энгэй гаккай дзасси, J. Hortic. Assoc. Japan, 1954, **23**, № 2, 91—96 (япон.; рез. англ.)

Изучена эффективность некоторых желирующих в-в. Наиболее эффективен порошкообразный пектин при конц-ии 0,2—0,5%. Агар-агар эффективен, но кипячение с к-той быстро снижает прочность студня. Желатин, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, Na-соль альгиновой к-ты, $CaCl_2$, $CaSO_4$ также обладает некоторой эффективностью, но при дозировках, сообщающих продукту неприятный привкус. Часть I см. Энгэй гаккай дзасси, J. Hortic. Assoc. Japan, 1954, **23**, № 2, 91—96. Г. Новоселова

17633. Значение промышленности по переработке томатов для экономики Италии. Е н н и (Le industrie del pomodoro nel quadro dell'economia nazionale. J e n n i G i o v a n n i), Ind. conserve, 1956, **31**, № 3, 208—210 (итал.)

17634. Заводы по переработке томатов. Б у ф ф а (Alcune considerazioni sulle fabbriche di derivati di pomodoro. B u f f a A l d o), Jnd. conserve, 1956, **31**, № 3, 203—207 (итал.)

17635. Сорбиновая кислота, как консервант для подслащенных маринованных огурцов. Ш е н е м а н, К о с т и л о в (Sorbic acid as a preservative for sweet cucumber pickles. S h e n e m a n J. M., C o s t i l o w R. N.), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 3, 186—189 (англ.)

Для приготовления маринованных огурцов необходимо применение высоких конц-ий уксусной к-ты (I) и сахарозы (II). При приготовлении маринадов с низкой кислотностью пользуются дополнительными консервантами Na-бензоатом и сорбиновой к-той (III). Последняя имеет преимущество перед первым по безвредности и большей эффективности. Прибавление 0,1% III допускает применение лишь 0,5% I при любой конц-ии II (2—40%). Рост дрожжей и *Lactobacillus plantarum* при этом подавляется полностью. При внесении 0,05% III требуется 1% I и 30—40% II или 2% I и 2—30 % II. В отсутствии III необходимо вносить 2% I и 20—40% II или 3% I и 2—10% II. С. Пронин

17636. Исследования по улучшению гигиенического состояния салата. I. Бактериальная зараженность салата. II. Определение бактерий *Salmonella*, *paracoli* и *Staphilococcus* в салате. III. Размножение бактерий *Coli*, *Salmonella* и *Staphylococcus* в майонезе и салате. Й о д а (サラダの食品衛生學的研究. 第 1報. 市販サラダの汚染狀況に關する檢討. 第 2 報. 市販サラダ中よりの消化器系病原菌及び葡萄 球菌の 檢出について . 第 III 報. マヨネーズ及びサラダ中における消化器系病原菌及び食中毒菌の增殖に關する基礎的研究. 依田三郎), 日本衛生學雜誌, Нихон эйсэйгаку дзасси, Japan J. Hyg., 1956, 10, № 4,220—225; 226—230; 231—237 (япон)

17637. Влияние перевозки на качество продуктов. Д ь ю и (Effect of handling on product quality. D e w e y D. H.), Food Packer, 1956, **37**, № 6, 30 (англ.)

Кратко рассмотрены условия сохранения свежести овощей (напр. спаржи, шпината и сахарной кукурузы) при их доставке с плантаций на консервные заводы. А. Е.

17638. Консервирование картофеля воздействием рентгеновских лучей. О т т е н, П е т ц о л ь д (Konservierung von Kartoffeln nach Einwirkung von Röntgenstrahlen. O t t e n H a n s, P ä t z o l d C h r i s t o p h), Strahlentherapie, 1956, **101**, № 1, 152—157 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано влияние рентгеновских лучей на прорастаемость 3 сортов картофеля. 5 проб по 500 *г* от каждого сорта, взятых из склада 10 декабря 1954 года и упакованных в бумажные трубки, облучались дозой в 100, 1000 и 7000 рентген. Клубни хранились затем до середины июня в погребе, где с января до апреля т-ра была 3°, а затем повысилась до 10°, при относительной влажности $\sim$ 90%. Установлено, что облучение в 7000 рентген почти нацело задержало прорастание клубней в течение $\sim$6 месяцев. В то время как необлученный картофель за этот период дал в среднем по 3 сортам 8,3% ростков от первоначального веса, клубни, облученные указанной выше дозой, имели ростков 0,5%. Авторы считают, что такая дозировка облучения для клубней среднего размера совершенно достаточна. При этом образования токсических в-в не наблюдается, а разрушение витаминов относительно невелико. При облучении в 10000 рентген еще Сойер установил хим. методами уменьшение содержания аскорбиновой к-ты с 8,4 до 7,6 *мг*%. Изменения вкуса картофеля облучение не вызывает. Полагают, что экономически этот метод консервирования картофеля пока невыгоден и бо́льшими перспективами в этом направлении располагает способ борьбы с прорастанием клубней при помощи радиоактивных изотопов. Н. Баканов

17639. Химическое консервирование плодов и овощей. В о л ь ф (Obst und Gemüse chemisch konserviert.

Wolf Johannes), Umschau, 1956, **56**, № 5, 129—132 (нем.)

Рассмотрен вопрос о применении хим. препаратов для обработки свежих плодов и овощей с целью предохранения их от порчи и удлинения возможного срока хранения. Производится хим. обработка плодов инсектофунгисидами до снятия урожая для защиты от насекомых, которые, повреждая плод, способствуют его порче. После сбора плоды должны хорошо промываться для удаления хим. в-в. Хим. консервированию подвергают нежные плоды, транспортируемые на далекие расстояния, напр. виноград обрабатывают SO_2. Очищ. расфасованный картофель обрабатывают также SO_2, шпинат стрептомицином, апельсины р-ром буры. Наиболее распространенным консервантом для цитрусовых является дифенил. Упоминаются некоторые другие хим. препараты, применяемые для задержки прорастания картофеля, и проч. Обсуждается вопрос степени вредности консервантов. Н. Токмачева

17640. Исследование химического состава клубники. **Кропп** (Badania nad składem chemicznym truskawek. Kropp K.), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 3, 108—110 (польск.; рез. русс., англ.)

Изучено содержание сахара, нерастворимых в-в, *l*-аскорбиновой к-ты, а также кислотность в пересчете на лимонную к-ту и экстрактивность 20 разновидностей клубники. Установлено, что клубника предгорной области содержит меньше сахара, *l*-аскорбиновой к-ты и экстрагируемых в-в, но кислотность ее и содержание нерастворимых в-в выше, чем в клубнике из центральной Польши. Сделана попытка промышленной классификации исследованных разновидностей. Я. Штейнберг

17641. Влияние углекислоты на сохраняемость и химический состав черешен, вишен, абрикосов и груш. **Котт** (Vliv kysličníku uhličitěho na uchovatelnost a chemické složení třešní, višní, meruněk a hrušek. Kott V.), Sbor. Ceskosl. akad. zeměd. věd. Rostl. výroba, 1955, **28**, № 9, 727-748 (чеш.; рез. русс.)

В атмосфере, насыщенной CO_2, черешни и вишни сохранялись на 217%, абрикосы на 117% и груши на 155% дольше, чем те же сорта плодов в нормальной атмосфере. Весовые потери, вызванные дыханием и кутикулярным испарением при хранении в атмосфере CO_2, менее значительны, чем в обычных условиях. Динамика общего содержания сахаров в плодах при хранении в CO_2 находилась в прямом отношении к динамике дозревания плодов, но прирост сахаров под влиянием CO_2 снижался. При повышении конц-ии CO_2 значительно снизилось содержание к-т. В атмосфере, насыщенной CO_2, отмечены значительные потери *l*-аскорбиновой к-ты у плодов, получивших высокую органолептич. оценку. А. Прогорович

17642. Изучение методов использования абрикосов. 1. Факторы, влияющие на содержание витамина С в плодах абрикосов. **Накадзима, Ямадзаки.** （杏の利用に關する研究. 第 1 報. 杏の Vitamin C 含量に影響する諸因子について. 中島富衛, 山崎茂）, 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 5, 238—244 (япон.; рез. англ.)

Изучено содержание витамина С в различных сортах японских абрикосов. Определение витамина С производили индофенольным методом. Показано, что в испытуемых сортах содержание витамина С составляет 35—65,1 *мг*%. Содержание *l*-аскорбиновой к-ты составляет 4,4—11,5 *мг*%. На содержание витамина С значительно влияет степень облучения плодов солнцем и степень их зрелости. По мере созревания плодов содержание витамина С сначала увеличивается, затем падает. Т. Сабурова

17643. Охлаждение апельсинов водой. **Икс** (Hydrocooling effect on oranges. Eaks Irving L.), Calif. Citrograph, 1955, **41**, № 2, 68—70 (англ.)

Изучена возможность предварительного охлаждения апельсинов перед упаковкой водой, имеющей т-ру 1°. В среднем апельсины охлаждаются от 24 до 11° в течение 17 мин. Показано, что механич. повреждения плодов на охлаждающей установке не происходит; однако интенсивность дыхания плодов повышается и процент порчи плодов при хранении увеличивается. При воздушном охлаждении интенсивность дыхания плодов повышается в ничтожной степени. Т. Сабурова

17644. Влияние водяного охлаждения на апельсины. **Икс** (Effect of hydrocooling on oranges. Eaks Irving L.), Citrus Leaves, 1956, **36**, № 2, 9, 33 (англ.)

См. пред. реф.

17645. Очистка плодов химическим способом. **Папич** (Neka iskustva fabrika konzervi «Kulpin» u hemiskom ljuštenju voća. Papič Nikola), Tehnika, 1956, **11**, № 7, 1078—1080 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Приведены результаты опытов по щел. очистке плодов. Показано, что при 98° оптимальная конц-ия NaOH для персиков и абрикосов составляет 3%, для груш 7%. После щел. очистки для нейтр-ции щелочи рекомендуется обрабатывать груши слабым р-ром органич. к-т. Персики и абрикосы в такой обработке не нуждаются. Т. Сабурова

17646. Применение сернистого ангидрида при хранении и транспортировке винограда.— (Use of sulphur dioxide in storing and shipping grapes.—), Austral. Food Manufact., 1956, **25**, № 9, 28, 30 (англ.)

В Австралии и Ю. Америке для предохранения от порчи виноград при упаковке окуривают SO_2, из расчета содержания в винограде 0,001—0,002% SO_2, или хранят виноград в камерах, в атмосфере которых посредством фотоэлемента автоматич. поддерживается постоянная небольшая конц-ия SO_2. При хранении в холодильных камерах змеевики и другие металлич. части, во избежание коррозии, покрывают поливинилом или полиэтиленом. При упаковке винограда, предназначенного для экспорта, в каждый ящик вкладывают пакеты с метабисульфитом или сульфитом, или указанными солями опыляют упаковочный материал (пробковые или древесные опилки или стружки); или упаковочный материал опрыскивают р-ром указанных солей из расчета 18—20 *мл* 40%-ного р-ра бисульфита натрия, или 12—15 *мл* 40%-ного р-ра метабисульфита на ящик, вмещающий 4,5—5,5 *кг* винограда. Положительные результаты дает вложение в каждую кисть винограда таблеток (весом 0,7 *г*) следующего состава (в%): 15 бисульфита натрия, 4 спермацета, 81 квасцов. Хорошие результаты получены при упаковке предварительно окуренного винограда в пакеты из полиэтилена. Т. Сабурова

17647. Консервирование яблок и яблочного пюре в Тасмании. **Галлоп, Борд** (Canning apple products in Tasmania. Gallop R. A., Board P. W.), Food Preserv. Quart., 1956, **16**, № 2, 22—25 (англ.)

Описание технологии консервирования в банках № 10 нарезанных ломтиками яблок без заливки или залитых 5% горячей воды; нарезанных ломтиками яблок, залитых 30—35%-ным сиропом в банках емк. 450 *г*; яблочного пюре в банках № 10 и емк. 15 *л*. Т. Сабурова

17648. Влияние сырья на качество цитрусовых соков. **Ройо-Ирансо** (Der Einfluß der Rohware auf die Qualität der Citrussäfte. Royo Iranzo Jose), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 9, 298—300 (нем.)

Приводится характеристика различных сортов апельсинов, мандаринов, грейпфрутов, пампельмусов и цитронов с данными об их пригодности для произ-ва соков и концентратов. А. Е.

17649. Факторы, влияющие на качество цитрусовых концентратов. **Броко** (Factors affecting quality of

citrus concentrates. Brokaw Charles H.), Frosted Food Field, 1956, 23, № 1, 27—29 (англ.)

Разбираются основные требования, предъявленные к замороженным цитрусовым концентратам: устойчивость консистенции (отсутствие желеобразования и расслоения), однородность качества независимо от сезона произ-ва, наличие ярковыраженного вкуса и отсутствие неприятного привкуса. Концентраты должны храниться при т-ре не выше —18°; для получения однородного качества рекомендуется перед расфасовкой из крупной тары (260 *л*) в мелкую смешивать замороженные концентраты. Т. Сабурова

17650. **Получение концентратов плодовоягодных соков методом вымораживания. Браун** (Freeze concentration protects flavor. Brown B. E.), Food in Canada, 1954, 14, № 5, 31—33 (англ.)

Краткое описании существующих методов получения плодовоягодных соков вымораживанием: замораживание неподвижного сока и замораживание с энергичным перемешиванием; отделение кристаллов льда от жидкой фазы путем фильтрования, прессования, центрифугирования; поточный метод ступенчатого замораживания. Т. Сабурова

17651. **Производство сока из дикорастущего граната. Црничевич** (Naš novi proizvod — sok od divljeg nara (šipka). Crnčević Vlastimir), Technika, 1956, 11, № 6, 897—899 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Описание вновь разработанной технологии произ-ва сока из плодов дикорастущего граната (*Fructus punicae granati* L.). Зрелые чисто вымытые плоды пропаривают 10 мин. в автоклаве при 105°, удаляют кожицу, разрезают плоды на 4 части, удаляют семена, прессуют; выход сока ~40%. Сок осветляют при 15—17° желатиной (0,5—0,7 *г/л*) и ферментным препаратом «пектинол» (2—3 *г/л*) в течение 10 час. Осветленный сок фильтруют, разливают в бутылки, добавляют 0,01% аскорбиновой к-ты, пастеризуют при 78°. Хим. состав осветленного сока (в %): сухих в-в 18,2, сахаров после инверсии 12,5; кислотность в пересчете на яблочную к-ту 4; дубильных в-в 0,7; аскорбиновой к-ты 0,001. Ввиду высокой кислотности сока рекомендуется его частично нейтрализовать и добавлять 25% сахара. Возможно произ-во газированного гранатного сока. При добавлении 40% сахара и частичной нейтр-ции сока получается хороший сироп. Кожица является ценным сырьем для получения пектина, дубильных в-в и лимонной к-ты. Т. Сабурова

17652. **Неферментативное потемнение концентратов томатного сока. Поведение водорастворимых веществ и каротиноидов. Андреотти** (Sui fenomeni d'imbrunimento non enzimatici dei succhi concentrati di pomodoro-comportamento delle sostanze idrosolubili e dei pigmenti carotinoidi. Andreotti Rodolfo), Ind. conserve, 1956, 31, № 2, 111—118 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Изучены р-ции потемнения при т-ре ~20° и 70° цельного томатного сока и водн. вытяжки, разделенной на ионообменнике на фракции, содержащие: 1) металлы и аминокислоты, 2) органич. к-ты и сахара. Показано, что потемнение концентратов томатного сока обусловливается в основном р-циями, протекающими между органич. к-тами и сахарами, между органич. к-тами и азотистыми соединениями и между самими органич. к-тами. Аскорбиновая к-та усиливает потемнение. Каротиноиды по мере удлинения срока и повышения т-ры хранения концентратов томатного сока подвергаются окислительному распаду, но не участвуют в р-ции потемнения. Т. Сабурова

17653. **Производство томатного сока с горячим разливом. Ярем** (Presterilisation of tomato juice. Yarham E. R.), Austral. Food Manufact., 1956, 25, № 11, 14, 16 (англ.)

Указывается, что предварительная стерилизация томатного сока, имеющего pH 4,0—4,2, с последующим разливом в тару и укупоркой в горячем состоянии обеспечивает получение высококачественного продукта, при условии наличия надлежащего санитарного состояния произ-ва и оборудования. Даются указания по организации санитарно-бактериологич. контроля произ-ва. Т. Сабурова

17654. **Пластинчатый пастеризатор как источник бактериального обсеменения при производстве замороженного концентрированного апельсинного сока. Мердок, Броко, Аллен** (Plate type heat exchanger as a source of bacterial contamination in processing frozen concentrated orange juice. Murdock D. I., Brokaw C. H., Allen W. E.), Food Technol., 1955, 9, № 4, 187—189 (англ.)

Возможным источником бактериального обсеменения апельсинного сока может быть регенеративная (охлаждающая) секция пластинчатого пастеризатора. При контроле чистоты пастеризатора выделен микроорганизм, идентифицированный как *Lactobacillus buchneri*, которым и обсеменялся апельсинный сок. Оптимальное развитие *Lactob. buchneri* наблюдалось при 43—49° и полностью прекращалось при 54°. В. Богданов

17655. **Датская молочная промышленность. Кнез, Булин, Климеш, Малик, Маттуш** (Poznatky z dánského mlékařství. Kněz Václav, Bulin Josef, Klimeš Oldřich, Malík Zdeněk, Mattuš Pavel), Průmysl potravin, 1956, 7, № 9, Priloha, 1—27 (чеш.)

17656. **Состав молока после различной обработки. Шорт** (De densiteit van melk na verschillende bewerkingen. Short A. L.), Zuivel, 1956, 62, № 28, 568—569 (голл.)

17657. **Исследование молока с помощью электронного микроскопа. Дьяченко П., Жданова Е., Полукаров Ю.** Молоч. пром-сть, 1955, № 5, 35—37.

Пробы свежего сборного обезжиренного молока фиксировали добавлением формалина в кол-ве 0,08%, выдерживали не менее суток при 5—7°, затем разбавляли в 300 раз дистилл. водой. Препараты молока высушивали на целлулоидной пленке толщиной 400—500 Å в эксикаторе при ~20°, подтеняли хромом при угле подтенения ~15°. Микросъемку проводили при увеличении в 6000 раз, полученные негативы увеличивали оптически до 25 000 раз. Подсчет размеров частиц казеина на микрофотографиях показал, что ~1/3 частиц имеет размер до 400 Å, 1/3 400—800 Å и 1/3 800—1200 Å. Доля частиц величиной 1200—2400 Å составляет ~10%. Характеристич. размерность частиц казеина равна 750 Å. Результаты микроскопирования хорошо согласуются с данными, полученными ранее методом светорассеяния (Молоч. пром-сть, 1952, № 7). Е. Жданова

17658. **Обзор достижений в области изучения молока. Секция Д. Питательная ценность молока и молочных продуктов. Часть I. Мак-Гилливрей. Часть II. Портер** (Reviews of the progress of dairy science. Section D. Nutritive value of milk and milk products. Part I. McGillivray W. A., Part II. Porter J. W. G.), J. Dairy Res., 1956, 23, № 2, 283—299 (англ.)

Обзор литературы за 1954—1955 гг. Библ. 238 назв. В. Н.

17659. **Ферменты молока.** — (Ricerche ed osservazioni nella pratica dei fermenti lattici. —), Nuova veterin., 1956, 32, № 8, 258—266 (итал.)

17660. **Вкус молока. Мюлдер** (Die smaak van melk. Mulder H.), Voeding, 1956, 17, № 2, 45—50 (голл.)

17661. Изменение цвета нагреваемого и ненагреваемого молока. II. Побеление молока при нагревании. Бертон. III. Влияние колебаний в составе молока на побеление и побурение обезжиренного молока при нагревании. Бертон, Роуленд (Colour changes in heated and unheated milk II. The whitening of milk on heating. Burton. III. The effect of variation in milk composition on the whitening and browning of separated milk on heating. Burton H., Roweland S. J.), J. Dairy Res., 1955, **22**, № 1, 74—81, 82—90 (англ.)

II. Анализ кривой отражательной способности (ОС) образцов обезжиренного молока, подвергнутых нагреванию в течение различного времени, показывает, что она слагается из двух компонентов — понижения, вызываемого побурением молока, и некоторого повышения в начале нагревания при т-ре 70°. Эксперим. данные указывают на существование самостоятельной р-ции побеления обезжиренного молока, что вызывает повышение ОС при т-рах <100°, когда побурение происходит еще весьма слабо или вовсе не происходит. Повышение ОС обнаруживается во всем видимом спектре и связано с денатурацией и последующей коагуляцией растворимых белков молока, оно зависит от их кол-ва и повышается с понижением pH. В различных образцах молока наблюдается различная степень побеления.

III. Изучено влияние естественных колебаний pH, содержания казеина, растворимого белка и лактозы на ОС обезжиренного молока, полученного от животных разных пород на разных стадиях лактации, подвергавшегося нагреванию при 110° в течение различного времени. Колебания в скорости побурения (понижение ОС) не зависят от состава молока, но зависят от естественного изменения pH. Повышение ОС сильно зависит от состава молока, содержания растворимого белка и pH. Значительные отклонения ОС указывают на влияние каких-то других, еще не установленных факторов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 11564.

Н. Брио

17662. Свойства стерилизованного молока. Гунелль, Демарши (Les caractères du lait stérilisé. Gounelle Hugues, Demarchi Marcel), Ann. nutr. et aliment., 1955, **9**, № 2, C31—C42 (франц.)

Рассмотрены преимущества и недостатки, питательная ценность, способ приготовления стерилизованного гомогенизированного молока. Библ. 34 назв. Л. К.

17663. Контроль температуры при пастеризации молока. Фоксхольм (Temperaturkontrol flow diversion eller pumpestor. Faxholm H.), Nord. mejeri-tidsskr., 1955, **21**, № 12, 192—193 (дат.)

17664. Привкус жести в молоке. Самуэльссон (Blecksmak i mjölk. Samuelsson Ernst-Gunnar), Svenska mejeritidn., 1956, **48**, № 39, 531—533 (швед.)

17665. Пенициллин в молоке. Остхёйзен (Penicillin in milk. Oosthuizen J. C.), Farm. S. Africa, 1955, **30**, № 350, 267—268 (англ.)

При лечении вымени коров пенициллином (I) последний, в зависимости от промежутка времени между инъекцией и доением, в различных кол-вах попадает в молоко и может являться причиной брака в произ-ве сыра, масла и других молочных продуктов. Предложен следующий способ быстрого определения в молоке I, препятствующего росту бактерий и нормальному сквашиванию молока: 20 *мл* пробы молока в пробирке нагревают 5 мин. при 85°, быстро охлаждают до 40°, прибавляют 1 *мл* автолизата дрожжей, 1 *мл* р-ра лакмуса, 1% (4 капли) активной культуры *S. termophilus* и помещают в термостат при 40°. Пробы, не показавшие изменения окраски после 2 час. выдержки, следует считать подозрительными и подвергать дальнейшему исследованию: пробу делят на 2 равные части, вновь пастеризуют при 80°, охлаждают до 40°, к одной из проб прибавляют пенициллиназу, инактивирующую I в течение 1 часа при 40°, обе пробирки вновь заражают 10% *S. termophilus*; разница в выделении к-ты является очевидным признаком присутствия I в молоке.

Ю. Вендельштейн

17666. Контроль качества молока. Тентони (Il controllo della qualità del latte. Tentoni Raffaele), Latte, 1956, **30**, № 9, 647—657 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор. Библ. 95 назв. А. П.

17667. Химический и биохимический производственный контроль, в частности определение нагревания молока. Шульц (Chemische und biochemische Betriebskontrolle unter besonderer Berücksichtigung der Erhitzungsnachweise. Schulz M. E.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1955, **7**, № 2, 195—198 (нем.)

Даны рекомендации по организации контроля молока, принимаемого от поставщиков, методам контроля по редуктазной пробе с метиленовым голубым и резазурином, контроля нагревания молока по р-ции на пероксидазу и фосфатазу и необходимости контроля молока по содержанию жира. Н. Брио

17668. Содержание бактерий в питьевом молоке. Вегенер, Хармс (Der quantitative Keimgehalt in Verkehrs-Trinkmilchproben einer Großstadt. Wegener K. H., Harms Fr.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 9/10, 107—110 (нем.)

При исследовании микрофлоры 90 проб питьевого молока (бутылочное, фляжное и рыночное) получены следующие данные: бутылочное молоко — общее кол-во бактерий 35 000, кол-во кишечной палочки 33; фляжное — соответственно 94 000 и 33; рыночное — 35 000 и 108. В. Богданов

17669. Сравнение выдержки посевов при 32 и 35° для определения кишечной палочки в молоке и сливках. Лотон (A comparison of 32° C and 35°C as incubation temperatures for the coliform count of milk and cream. Lawton W. C.), J. Milk and Food Technol., 1955, **18**, № 11, 288—289 (англ.)

Не установлено существенной разницы в кол-ве выросших колоний кишечной палочки на твердой питательной среде при выдержке посевов молока и сливок при 32 и 35°. В. Б.

17670. Метод «Bacto-strip». Фёрг («Bacto-strip-Verfahren». Förg Fritz J.), Milchwiss. Ber., 1955, **5**, № 3, 262—266, Diskuss., 266—267 (нем.)

Предложен метод упрощенного и быстрого контроля жидкостей (в том числе молока) на наличие кишечной палочки. Полоску спец. пористой бумаги. обработанной питательной средой, содержащей тетразол, погружают в исследуемую жидкость; бумажка имеет такую поверхность, при которой всасывается определенный объем жидкости (1 *мл* или 0,1 *мл*). Затем бумажку выдерживают в термостате 8—10 час. при т-ре, оптимальной для роста кишечной палочки; последняя образует колонии в виде красных точек. Метод позволяет получать данные о кол-ве бактерий группы кишечной палочки через 8—10 час., отпадает необходимость в посуде, пипетках и питательной среде. Указывается, что данный метод может найти широкое применение при бектериологич. контроле. В. Богданов

17671. Применение метода «Bacto-strip» для быстрого учета *Bact. coli-aerogenes* в молоке. Бек (Erfahrungen mit «Bacto-strip» zum Schnellnachweis von Keimen aus der Coli-Aerogenes Gruppe in Milch. Beck Georg), Milchwissenschft, 1956, **11**, № 2, 49—50 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Применение метода «Bacto-strip» для учета бактерий группы кишечной палочки в молоке дает возможность получать результаты через 10—12 час. после выдержки

посевов при 37°. При сравнительной серийной проверке метода в 86,7% получены согласованные результаты.
В. Богданов

17672. **Влияние температуры инкубации на учет микрофлоры молока стандартным чашечным методом. Бейбел, Коллинс, Олсон, Питерс, Уотраус, Спек** (The standard plate count of milk as affected by the temperature of incubation. Babel F. J., Collins E. B., Olson J. C., Watrous G. H., Peters I. I., Speck M. L.), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 5, 499—503 (англ.)

При анализе микрофлоры сырого и пастеризованного молока рекомендуется выдержка посевов при 32° в течение 48 час.
В. Б.

17673. **О росте некоторых бактерий, не принадлежащих к группе кишечной палочки, на питательных средах, применяемых для учета последней в пастеризованном молоке. Тентони, Джулиберти** (Sul comportamento di alcuni germi, non appartenenti al gruppo coli, in terreni colturali generalmente usati per la colimetria del latte pasteurizzato. Tentoni Raffaele, Giuliberti Giuseppina), Igiene mod., 1955, 48, № 1—2, 91—101 (итал.; рез. англ., нем., франц., эсперанто)

Некоторые бактерии (*Bac. subtilis*, *Str. acidi lactici*, *Proteus vulgaris*, *Bact. pyocianeum*, *Bact. prodigiosum*) могут давать рост на твердых питательных средах, применяющихся при учете кишечной палочки (среда Левина). Рост посторонних бактерий может затруднять получение правильных результатов исследований при контроле титра кишечной палочки в пастеризованном молоке.
В. Богданов

17674. **Таблица для вычисления сухого вещества в молоке по стандартной формуле. Пичугин В. М.**, Уч. зап. Казанск. гос. вет. ин-та, 1954 (1955), 61, № 2, 155—156

Дана таблица для вычисления сухого в-ва молока по стандартной ф-ле $[C = (4{,}8 \times Ж + П) / 4 + 0{,}5$, где C — содержание сухого в-ва в молоке в процентах, $Ж$ — содержание жира в молоке в процентах, $П$ — плотность молока в градусах лактоденсиметра при 20°] с точностью до сотых долей процента для молока, имеющего жирность 3—6%, и плотность 1,028—1,035.
Н. Брио

17675. **Изучение техники, применяемой при исследовании молока по методу Бебкока. Хейнеман** (A study of certain techniques used in testing milk by the Babcock test. Heinemann Burdet), J. Dairy Sci., 1953, 36, № 5, 450—458 (англ.)

17676. **Применение амилового спирта и Drawin M при определении жира по Герберу. Оберст, Гросман** (Verwendung von Amylalkohol. und Drawin M bei der Fettbestimmung nach Gerber. Oberst S., Großmann P.), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 22, 740 (нем.)

Приведены результаты испытания синтетич. смеси спиртов Drawin M в качестве заменителя амилового спирта при определении жира по методу Гербера. Применение Drawin M вместо амилового спирта дает заниженные данные содержания жира в пробах молока в среднем на 0,015%. Пределы отклонений составляют ±0,2%. Стоимость анализа с этим реактивом дешевле, чем с амиловым спиртом.
Е. Жданова

17677. **Определение жира по методу Джонса в продуктах с низким содержанием жира. Радема** (De bepaling van het vetgehalte volgens Jones. Radema L.), Nederl. milk.-en zuiveltijdschrift, 1955, 9, № 1, 72—87 (голл.; рез. англ.)

Метод определения жира в обезжиренном натуральном и сухом молоке заключается в измерении размера мономолекулярной пленки, образующейся на поверхности 2%-ной CH_3COOH при нанесении на нее р-ра жира в смеси петр. и серного эфиров. Хейнеманом и Рором (J. Dairy Sci., 1950, 33, 703) метод Джонса усовершенствован в части техники нанесения р-ра жира, уточнения размеров пленки и измерения ее. Средние из двух определений хорошо согласуются с данными, полученными по методу Розе—Готлиба, но не всегда согласуются между собой данные параллельных определений. Лучшие результаты получены при применении р-ра жира в петр. эфире.
Н. Брио

17678. **Производственный метод определения меди в цельном молоке и сухом молоке. Крол, Хедер** (A routine method for the determination of copper in milk and in dried milk. Krol B. M., Herder P. C., den), Nederl. melk-en zuiveltijdschrift, 1955, 9, № 1, 56—62 (англ.; рез. голл.)

Метод определения Cu в масле (Heth. Milk. and Dairy J., 1950, 4, 42) модифицирован для определения Cu в молоке и сухом молоке. Пробу (50 *г*) натурального или восстановленного сухого молока нагревают на водяной бане до 65°, добавляют 10 *мл* конц. HCl и 40 *мл* 96%-ного этанола, нагревают до 65—70° и выдерживают при этой т-ре 15 мин. Быстро охлаждают до 8°, фильтруют через бумагу, не содержащую Cu, отбрасывают первые 15 *мл* фильтрата, а из остальной порции фильтрата пипетируют 15 *мл* в мерную колбу на 25 *мл*, добавляют 3 *мл* р-ра лимонной к-ты (50 *г* в 100 *мл* воды), 25%-ный NH_3 до щел. р-ции и до метки 50%-ный этанол. Пипетируют 10 *мл* полученного р-ра в кювету колориметра, добавляют 2 *мл* р-ра диэтилдитиокарбамата натрия и фотоколориметрически определяют содержание Cu.
Н. Брио

17679. **Фосфатазная проба молока. Ниими, Нагано, Хамада** (牛乳中のフオスフアターゼ試驗. 新實芳太郎, 永納秀夫, 浜田善樹), 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1954, № 2, 33—34 (япон.)

17680. **Тиобакталь — новое консервирующее средство. Абрахам, Блахни** (Thiobactal, ein neues Konservierungsmittol. Abraham K., Blachny A.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, №1, 15—16 (нем.)

Изложены результаты консервирования проб молока тиобакталем.
Е. Ж.

17681. **Прогресс санитарных методов на молочных заводах за 50 лет. Кауфман** (Fifty years of progress in dairy plant sanitation methods. Kaufmann O. W.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 6, 864—869 (англ.)

Обзор достижений по внедрению санитарно-гигиенич. мероприятий и контроля произ-ва на молочных з-дах США за 1906—1956 гг.
А. Е.

17682. **Кумыс из обезжиренного коровьего молока. Пышкин В., Соколова З., Дмитриева А.**, Молоч. пром-сть, 1955, № 4, 33—35

В обезжиренное коровье молоко кислотностью ⩽22° добавляют 20% воды и 5% сахара. Смесь пастеризуют 15 мин. при 90—96°, охлаждают до 45°, заквашивают смесью болгарской и ацидофильной палочек (3—5%) и выдерживают 4—8 час. при 35—37°. Полученный сгусток при кислотности 60—65° размешивают, охлаждают до 30°, вносят дрожжи и выдерживают при 30° до кислотности, установленной для каждого вида кумыса. Затем разливают в бутылки, укупоривают и выдерживают при 10—12° для созревания (слабый кумыс 4—6, средний 8—10 и крепкий 12—16 час.). Кислотность слабого кумыса 70—80°, среднего 81—105° и крепкого 106—120°; содержание алкоголя соответственно 0,6—1,0; 1,0—1,5 и до 2,5%.
Г. Титов

17683. **Стойкость йогурта. Шульц, Фосс** (Die Haltbarkeit von Joghurt. Schulz M. E., Voß E.), Kieiler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 1, 1—9 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучена стойкость йогурта. При 15° она сильно варьи-

рует. В среднем йогурт сохранялся 4—5 дней. Основными пороками были кислый и горький вкус. Е. Ж.

17684. **Достижения в технологии производства мороженого. Часть 1, 2. Дейвис** (Advances in ice-cream technology. Part 1, 2. Davis J. G.), Food, 1956, 25, № 298, 244—249; № 229, 293—296 (англ.)

Обзор новых методов произ-ва мороженого и лабор. контроля произ-ва и качества продукции. Рассмотрены вопросы об эмульгаторах и стабилизаторах, о предупреждении пороков мороженого, способах его упаковки, а также вопросы законодательства и экономики в связи с произ-вом мороженого. Библ. 133 назв. А. Емельянов

17685. **Производство мороженого. Хамфрисс** (The ice cream industry. Humphriss E.), Food Manufacture, 1955, 30, № 4, 144—146 (англ.)

Рассмотрены требования к составу мороженого, а также вопросы о допускаемом содержании свинца, введении в мороженое антиокислителей и красителей, разрешаемых для применения в пищевой пром-сти. Кратко описано состояние пром-сти в прошлом и настоящем и указаны дальнейшие перспективы развития произ-ва и торговли мороженым. Библ. 11 назв. Н. Брио

17686. **Применение сахаристых веществ кукурузы в производстве мороженого. Друсендал** (Corn sweeteners in ice cream. Drusendahl L. G.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 3, 54, 58 (англ.)

Кукурузная патока (обычная или сухая) находит применение при произ-ве высококачественного мороженого благодаря повышению содержания в нем сухих в-в без увеличения сладости. Вследствие снижения точки замерзания прибавление патоки позволяет получить твердое и сухое мороженое, которое приобретает стойкость против резкого изменения или колебаний температуры; включения воздуха и кристаллы льда получаются более мелкими. По законам Канады разрешается добавка до 25% патоки и глюкозы от веса всех сахаров. Примерная рецептура такого мороженого (в %): сливочного масла 12, сухих обезжиренных в-в 10, сахарозы 12,5, сухой патоки 4 и стабилизатора и эмульгатора 0,5, а всего 39,5 сухих в-в. При сладости сухой патоки, равной 60% по сахарозе, общая сладость сахаров будет равна 14,9% при содержании их в размере 16,5%. Одновременно улучшается консистенция и вкус готового продукта. Н. Баканов

17687. **Производство мороженого из восстановленного молока. Норман, Малкеймс** (Manufacture of ice cream from reconstituted milk ingredients. Norman G. H. Malkames J. P.), Ice Cream Rev., 1956, 39, № 12, 103, 106, 107 (англ.)

Описано произ-во мороженого на Филиппинских островах с применением безводн. коровьего масла и обезжиренного молочного порошка. А. Е.

17688. **Бактерии *coli* в сливочном мороженом. Иёргенсен** (Colibakterier i fløfdeis. Jørgensen H.), Nord. mejeri-tidsskr., 1956, 22, № 5, 73 (дат.)

17689. **Расчеты при производстве сгущенного молока с сахаром. Самсонов Н.**, Молоч. пром-сть, 1954, № 6, 33—35

Сообщается о результатах определения сухих в-в в обезжиренном молоке аналитич. и расчетным методами по ф-лам Зайковского и стандартной. Рекомендуется способ расчета с поправкой на колебания содержания сухих в-в в молоке в зависимости от времени года. Г. Пляхин

17690. **Свойства сгущенного молока с сахаром в зависимости от условий обработки и хранения. Лардж, Харман, Гульд** (Characteristics of sweetenedfluid concentrated milk product as affected by processing and storage conditions. Large P. M., Harman T. D., Gould I. A.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 8, 1089—1096 (англ.)

Изучена стойкость продукта, содержащего 20% жира, 18% обезжиренного сухого в-ва молока и 30% сахара. Часть проб была изготовлена с заменой $^1/_3$ сахарозы глюкозой или плотным в-вом кукурузной патоки. Продукт, обработанный при 85°, содержал значительно больше SH-групп, чем при 93°. Не наблюдалось определенной зависимости между содержанием SH-групп и интенсивностью привкуса, развивающегося в процессе термообработки. Продукт отлично сохранялся в течение 6 месяцев при 4° и —23°, но при 21° быстро портился под влиянием бактериальных процессов. Ни одна из проб в течение 6 месяцев не приобретала окисленного вкуса, хотя в некоторых из них SH-группы практически отсутствовали. Пробы, содержащие плотное в-во кукурузной патоки, иногда утрачивали вкус свежего молока. Вязкость продукта коррелировала с т-рой обработки и повышалась при замене части сахарозы глюкозой и особенно плотным в-вом патоки. Вязкость понижалась при легкой переконденсации и последующем разбавлении водой, что может быть использовано для облегчения перекачивания продукта. Глюкоза и плотное в-во патоки задерживали или предотвращали кристаллизацию сахара. Г. Новоселова

17691. **Стойкость молочного порошка. Лофтус** (Sødmaelkrulvers holdbarhed. Loftus W. R.), Nord. mejeri-tidsskr., 1955, 21, № 11, 171 (дат.)

17692. **Сухие молочные продукты для детей Кивенко С.**, Молоч. пром-сть, 1956, № 2, 24—26

Указывается на возможность применения для детей раннего возраста сухого коровьего цельного молока, сухих сливок, а так же сухого полужирного и обезжиренного молока. При произ-ве сухого полужирного молока исходное молоко стандартизуется из расчета содержания в готовом продукте 16,5% жира, 80,5% сухих обезжиренных в-в и 3% влаги. Стандартизованная смесь для выработки сухого молока для детей грудного возраста составляется из цельного молока, сливок и молочного сахара с расчетом получения продукта следующего состава: 25,5% жира, 72% сухих обезжиренных в-в, в том числе 52% лактозы и 2,5% влаги. Дальнейшие технологич. операции — пастеризация, сгущение и сушка — проводятся аналогично произ-ву сухого цельного молока с применением гомогенизации сгущенной смеси перед сушкой. Обращается внимание на качество сырья, тщательное соблюдение санитарно-гигиенич. условий и необходимость упаковки готового продукта в герметич. мелкую тару особой конструкции, герметичность которой достигается применением влаго- и воздухонепроницаемого материала. В. Фавстова

17693. **Усовершенствование маслоделия в Дании.** — (Evolutie in de deense boterbereiding. —), Zuivel, 1956, 62, № 39, 826—827 (голл.)

17694. **Предупреждение быстрой бактериальной порчи сладкосливочного масла и новая теория обработки. Петер** (Édes tejszínbol Készült vaj gyors mikróbás megromlásának megakadályozása új gyúrási elmélettel. Péter Sándor), Élelm. ipar, 1954, 8, № 8, 236—242 (венг.)

При сбивании масла большие капли пахты частично выделяются из масла, часть же их измельчается. Вследствие постоянной деформации капель большая часть микроорганизмов при обработке масла со временем попадает в сферу действия поверхностных сил жировой фазы и затем погибает, и порча масла предотвращается. При быстром сбивании (напр. способом Фритца) в каплях пахты бактерии не погибают, и полученное масло быстро портится. При пониженной т-ре жирная фаза масла теряет эластичность, и повторная обработка или иное нарушение структуры масла приводят к укрупнению и заражению капель пахты. Многократное про-

мывание масла не предотвращает его порчи. Лучше всего обрабатывать масло на вальцах 30—50 мин. до образования капель диаметром до 100—150 μ. Г. Юдкович

17695. Исследование причин повышенного содержания сухого обезжиренного вещества в масле, выработанном по методу Фритца. 2 часть. Добинский (Untersuchungen zum überhöhten Gehalt der Fritz-Butter an fettfreier Trockenmasse. 2. Teil. Dobinsky E.), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, 2, №11, 250—251, 254 (нем.)

Обогащение сливочного масла, изготовляемого методом Фритца, сухим обезжиренным в-вом молока происходит вследствие фильтрации пахты в процессе выработки масла, при наличии мягкого зерна Процесс фильтрации, с последующим обогащением масла обезжиренным в-вом, происходит в обработочной части аппарата или в сбивальном цилиндре, если поверхность последнего засалена молочным жиром. Наблюдения проводились в стеклянном сбивальном цилиндре. Для получения масла с нормальным содержанием обезжиренного в-ва т-ру сбивания, согласованную с содержанием жира, устанавливают с расчетом получения масляного зерна достаточной твердости. Производительность машины повышают за счет большей жирности сливок, а не повышения их т-ры, во избежание грубого влагораспределения и снижения стойкости масла. Сбивальный цилиндр тщательно обезжиривают и охлаждают перед началом работы, чтобы избежать засаливания масляного зерна в зоне сбивания и обработки. Полезно проводить пескоструйную обработку поверхностей цилиндров для придания им легкой шероховатости во избежание прилипания жира. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 13948. А. Титов

17696. О консистенции масла, вырабатываемого поточным способом. Никуличев П., Владимиров И., Молоч. пром-сть, 1956, № 5, 21—23

Для получения сливочного масла нормальной консистенции следует увеличить время обработки продукта в маслоохладителе. При получении масла твердой крошливой консистенции следует снизить т-ру его при выходе из охладителя на 2—4° и уменьшить производительность последнего. При получении масла излишне мягкой и мажущейся консистенции необходимо увеличить производительность охладителя, но т-ра выходящего масла должна быть ⩽16°. Е. Жданова

17697. Изменение цвета масла из провинции Альберта. Вуд, Торнтон (Colour variation in Alberta butters. Wood F. W., Thornton H. R.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, 34, № 10, 33—34, 36 (англ.)

Еженедельно в течение 3 лет исследовали цвет образцов масла лабор. выработки с применением тинтометра Ловибонда; результаты выражали в желтых и красных единицах. Кривые изменения цвета масла в отдельные годы были идентичны: максимум наблюдался в июне и июле, минимум в зимние месяцы. Изменению подвергались в основном желтые единицы, красные оставались почти постоянными. Добавление к маслу соли повышало интенсивность цвета жира, аналогичное влияние оказывало повышение степени равномерности распределения капель воды. А. Годель

17698. Аромат масла. Ман (Het boteraroma. Man J. C. de), Zuivel, 1956, 62, № 17, 347, 349 (голл.)

17699. Содержание летучих жирных кислот — новый показатель качества сливочного масла. Курли (Il «rapporto di acidità volatile» nuovo indice analitico del burro. Curli Giorgio), Chimica e industria, 1955, 37, № 8, 628—630 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Предложен метод определения соотношения летучих к-т в масле путем фракционной отгонки их. К 5 *г* топленого отфильтрованного масла прибавляют 2 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и 20 *г* глицерина; мыло растворяют в 96 *мл* теплой кипяченой воды, прибавляют 50 *мл* 25%-ного р-ра H_2SO_4 и добавляют 0,5 *г* пемзы на каждые 5—6 вес. ч. р-ра. При перегонке получают 13 фракций по 10 *мл* каждая. Продолжительность перегонки 43 мин. К каждой фракции прибавляют по 5 *мл* C_2H_5OH (нейтр.) и титруют 0,1 н. NaOH. Этим же способом исследованы кокосовое масло, гидрогенизированный дельфиний жир, маргарин. Получены соответственно следующие показатели: 2,03—2,13; 1,10; 3,92—4,10. А. Марин

17700. Тимолфталеин как латентный краситель для ванаспати. Кулкарни, Шах (Thymolphthalein as a latent colouring agent for vanaspati. Kulkarni A. B., Shah R. C.), J. Scient and Industr. Res., 1954, 13, № 5, Sec. B, 382—383 (англ.)

Разработан способ обнаружения ванаспати (жир растительного происхождения), добавляемого в Индии к маслу с целью фальсификации. Из трех синтезированных и опробованных красителей наиболее пригодным признан тимолфталеин (Т) (т. пл. 253°), который получали конденсацией тимола с фталевым ангидридом в присутствии $SnCl_4$. Т легко растворяется в жире, не осаждается и не разрушается при нагревании или хранении, не удаляется фуллеровой землей и активированным углем в отличие от фенолфталеина не отмывается р-ром углекислого натрия, обнаруживается по появлению синей окраски в присутствии известкового молока. При добавлении 1 ч. Т к 10 000 ч. ванаспати примесь последнего к животному маслу (до 10%) легко определяется даже не специалистом. Т не действует на микроорганизмы, сбраживающие молоко; слабительное действие его на желудок в 20 раз меньше фенолфталеина; кумулятивная токсичность не установлена. А. Орлов

17701. Методы определения примеси посторонних жиров к молочным продуктам. Бхалерао, Куммеров (A summary of methods for the detection of foreign fats in dairy products. Bhalerao V. R., Kummerow F. A.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 7, 956—964 (англ.)

Обзор существующих методов обнаружения фальсификации молочных продуктов примесью менее ценных жиров. Библ. 26 назв. А. Е.

17702. Изменения удельного веса, содержания сухих веществ и рефракции пахты в зависимости от количества добавленной воды. Чайка, Люфт, Новацкая (Zmiana ciężaru właściwego suchej masy i refrakcji maślanki w zależności od ilości dodanej wody. Czajka Jan, Luft Irena, Novacka Irena), Roczn. Państw. zakł. hig., 1954, 5, № 3, 301—308 (польск.; рез. русс., англ.)

Уд. вес, содержание сухих в-в и рефракция пахты изменяются линейно в зависимости от кол-ва добавленной к ней воды. Нормально пахта, получаемая с маслодельных з-дов, содержит 10% воды и характеризуется следующими средними показателями: летом — уд. вес 1,017, содержание сухих в-в 5,838%, рефракция 30,5°; зимой — соответственно 1,020; 5,902% и 31,6°. По мере разбавления водой разница между крайними сезонными показателями уменьшается. Содержание в пахте >10% воды следует рассматривать как фальсификацию. В. Новикова

17703. Производство сыра в Австрии. Альфонсус (Die Käseerzeugung in Österreich. Alfonsus Herbert), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 17—18, 328, 330—331 (нем.)

17704. Действие пенициллина в молоке, используемом при выработке сыра чешир. Томас, Пейнс, Льюис (The effect of penicillin in milk used for the manufacture of cheshire cheese. Thomas S. B., Panes J. J., Lewis John), J. Soc. Dairy Technol., 1955, 8, № 2, 97—104 (англ.)

При наличии в молоке пенициллина (П) отмечается

слабое нарастание кислотности при произ-ве сыра; добавление к молоку фермента пенициллиназы значительно ослабляет действие П. Сыр, выработанный из содержащего П молока, имел тестообразную консистенцию, повышенную влажность, пустой вкус и неприятный запах. При добавлении пенициллиназы к молоку, содержащему П, сыр по своему качеству был близок к контрольному. В. Богданов

17705. **Содержание свободных аминокислот в сыре тильзит хорошего и пониженного качества. Ф р и к к е р** (Das Vorkommen freier Aminesäuren in normalen und fenhlerhaftem Tilsiterkäse. F r i c k e r A l f o n s), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 1, 89—119 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучено содержание свободных аминокислот (АК) в нормально созревшем сыре тильзит и сыре, вспученном в результате жизнедеятельности бактерий коли в процессе 40-дневного хранения. Содержание свободных АК в сыворотке, полученной путем прессования измельченного сыра, смешанного с песком, определяли хроматографически на бумаге по Хиллеру, Циннерту и Фрезе (Biochem. Z., 1952, 323, 245) и Мак Фарену (Anal. Chem., 1951, 23, 168). Содержание свободных АК равномерно возрастало в процессе созревания сыра и было бо́льшим в нормальном сыре, чем в содержащем бактерии коли. Значительное увеличение в содержании лейцина, изолейцина, аргинина и глутаминовой к-ты наблюдалось непосредственно после посолки. В процессе созреванья непрерывно повышалось общее содержание растворимого N. Не установлено прямой зависимости между содержанием N и свободных АК и между общим содержанием бактерий и свободных АК. Е. Жданова

17706. **Амины в сыре чеддер. С и л в е р м а н, К о с и к о в с к и й** (Amines in cheddar cheese. S i l v e r m a n G. J., K o s i k o w s k i F. V.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 8, 1134—1141 (англ.)

Изучено содержание аминов в сыре методом хроматографии на бумаге с применением смеси бутанол-уксусная к-та — вода (4 : 1 : 5) и р-ра нингидрина в бутаноле. В созревающем сыре чеддер найдены кадаверин, путресцин, тирамин, гистамин, триптамин. В части проб найдены продукты декарбоксилирования глутаминовой к-ты и γ-аминомасляной к-ты (I). Сыр из сырого молока отличался более высоким содержанием аминов и I, чем сыр из пастеризованного молока после того же периода созревания. Содержание растворимого белка мало связано с содержанием аминов. Неприятный запах эксперим. сыра из сырого молока соответствовал присутствию кадаверина, путресцина и I. В продажном сыре не было зависимости между содержанием аминов и развитием неприятного запаха, но содержание I увеличивалось с возрастанием интенсивности неприятного запаха. Г. Новоселова

17707. **Образование ноздреватости в корке сыров. С к р о д е р** (Het kaasgebrek «pok». S c h r o o d e r A.), Zuivel, 1955, 61, № 14, 334—335 (голл.)

17708. **Пороки сыров и их устранение. П о п е с к у** (Cele mai frecvente defecte ale brînzeturilor şi înlăturarea lor. P o p e s c u P a u l a), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 6, 12—14 (рум.)

17709. **О пороках корки и условиях созревания эмментальского сыра. У о т и л а** (Emmentaljuuston kuorivibheistä ja kellariolosuhteista. U o t i l a H e i k k i), Karjantuote, 1955, 38, № 23, 701—704 (фин.)

7—8% сыров в Финляндии имеют пороки корки, при этом чаще летом и осенью, чем зимой. Они зависят от плохих условий ухода за сыром в подвалах и в первую очередь от условий варки, формирования и прессования сыра. При малом кол-ве бактериальной закваски или заражении бактериофагом происходит плохое высыхание корки во время прессования, в результате чего в дальнейшем появляются трещины. Задержка сыворотки на поверхности сыра при прессовании его в формах может вызвать образование трещин: чем сильнее сыр прессуют, тем легче образуются трещины. Нормальные условия хранения сыра в подвалах при посолке: т-ра 10—12°, влажность воздуха 80—85%; в промежуточном подвале 16—19°, влажность 80—85%; при созревании 20—24°, влажность 85—90%. При повышении т-ры в подвале для посолки >12° на поверхности сыра появляются плесень, дрожжи и бактерии, которые ослабляют прочность корки. М. Тойкка

17710. **Построение треугольной номограммы, облегчающей определение степени зрелости сыра. Г о д е д - и - М у р** (Une représentation triangulaire facilitant la détermination de l'état de maturité du fromage. G o d e d y M u r A.), Lait, 1955, 35, № 347, 369—372 (франц.)

За основу построения номограммы приняты показатели распределения в сыре, в процессе его созревания различных азотистых соединений. В. Н.

17711. **Наведение корки и хранение сыра** (De korst van de kaas en het onderhoud van de kaas. B. D.), Zuivel, 1955, 61, № 12, 231 (фламанд.)

17712. **Плавленые сыры. Т о м а** (Brînzeturile topite. T o m a C.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 6, 24—25 (рум.)

Указано значение различных факторов (качество сырья, хим. состав солей-плавителей, перемешивание при плавлении, т-ра плавления, содержание воды в сырье) для качества сыров. Изложены условия, которым должен отвечать готовый продукт. Отмечена важная роль упаковки в транспортировании и хранении сыров. А. Марин

17713. **Упаковка сыра в Лунде** (Ostemballage. Från en ostförpackningskonferens i Lund. G. V.), Svenska mejeritidn., 1956, 48, № 40, 539—542, 545—546 (швед.)

17714. **Сорбиновая кислота как фунгистатическое средство для пищевых продуктов. VIII. Дозировка и эффективность при упаковке сыра. С м и т, Р о л л и н** (Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. VIII. Need and efficacy in protecting packaged cheese. S m i t h D o n a l d P., R o l l i n N o r b e r t J.), Food Technol., 1954, 8, № 3, 133—135 (англ.)

Для угнетения роста плесени на поверхности сыра достаточно нанесения 0,4 *г* сорбиновой к-ты (I) на 1000 *см*^{2} внутренней поверхности термопластичной целлофановой обертки. Растворимость I в воде составляет только ~0,2% при 20°, что обеспечивает сохранение высокой конц-ии I на поверхности сыра. Присутствие I ощущается на вкус при конц-иях, в 4—10 раз превышающих фунгистатич., и при нанесении 0,8 *г* на 1000 *см*^{2} обертки не сообщает сыру постороннего запаха. Применение I не усложняет процесса упаковки сыра, не изменяет его окраски, структуры, запаха и вкуса. При хранении сыра в течение 6 недель при 8° не происходит окисления I, нанесенной на поверхность обертки. Часть VII см. РЖХим, 1957, 14027. Г. Новоселова

17715. **Сохранение активности заквасок для сыров при помощи замораживания. Д ж о н с** (Preserving the activity of frozen cheese starter culture. J o h n s C. K.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, №1, 32 (англ.)

Замораживание жидкой закваски позволяет увеличить срок ее практич. годности. Однако наличие к-ты вызывает быстрое отмирание ее микрофлоры при хранении; поэтому перед замораживанием необходимо производить нейтр-цию закваски р-ром NaOH до 0,16% кислотности. Сравнительные наблюдения над изменением качества замороженных заквасок показали лучшее сохранение активности у нейтрализованных заквасок. В. Богданов

17716. Приготовление порошка из подсырной сыворотки. Женен (La fabrication de la poudre de sérum de fromagerie. Génin G.), Lait, 1955, 35, № 347, 382—387 (франц.)

Подробное изложение способа изготовления сухого порошка из сыворотки, содержащей свыше половины сухих обезжиренных в-в молока. Л. К.

17717. Автоматическое измерение количества снятого молока и сыворотки (Automatisk udmåling af skummetmæ lk og valle m.m. R. H.), Nord. mejeri-tidsskr., 1956, 22, № 4, 59—60 (дат.)

17718. К вопросу развития мясной промышленности СССР. Марущак Л. П., Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 6, 267—274

17719. О развитии технологии мяса и об исследовательской работе в этой области. Нииваара (Piirteitä lihateknologian viimeaikaisesta kehityksestä ja alan tutkimustyöstä. Niinivaara F. P.), Suomen kem., 1955, 28, № 10, 266A—271A (фин.)

Обзор новых методов в мясной пром-сти. Рассмотрено применение оглушения свиней при убое при помощи CO_2, быстрое охлаждение туш, применение чистых культур бактерий в колбасном произ-ве и паровой варки колбас, а также искусств. оболочек для колбас, использование экстрагирования при переработке боенских отходов. М. Тойкка

17720. Послеубойные изменения мяса. Гамм (Die postmortalen Veränderungen des Fleisches. Hamm Reiner), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 9, 539—542 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены физ. и биохим. изменения мяса в послеубойный период. Сопоставляются гистологич. картина, pH, водосвязывающая способность, готовность к посолу, цвет, консистенция и аромат мяса, а также биохим. изменения (содержание гликогена, молочной, аденозинтрифосфорной к-ты) в процессе трупного окоченения и созревания мяса. После обзора внешних изменений, происходящих после убоя, а также изменений в строении и водосвязывающей способности мяса, обсуждается влияние образования молочной к-ты и понижения pH на гидратацию белковых в-в мышц и важность этого процесса для обработки мяса. Указывается на связь разрушения аденозинтрифосфорной к-ты, с трупным окоченением, окончание трупного окоченения и созревание мяса объясняются действием протеолитич. ферментов. А. Емельянов

17721. Рубленое мясо и продукты из рубленого мяса. Пранге (Hackfleisch und zubereitetes Hackfleisch, ihre Bezeichnung und Zubereitung. Prange G.), Fleischermeister, 1956, 10, № 1, 8—9 (нем.)

Разъясняется различие между рубленым мясом (измельченное мясо без каких-либо добавок) и приготовленным рубленым мясом, в которое добавляют соли, пряности и другие продукты. А. Емельянов

17722. Фасованное мясо. Грюнберг (Carne preambalată. Grünberg M.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 6, 8 (рум.)

Перечислены некоторые упаковочные материалы для свежего и замороженного мяса. Указана роль CO_2 в увеличении срока хранения мяса, упакованного в разные материалы, и зависимость его качества от конц-ии. Лучшие результаты получены при упаковке мяса в полиэтиленовую пленку и алюминиевую фольгу. А. Марин

17723. О цветной реакции на токсины мяса. Леопольд, Мониковский (W sprawie reakcji barwnej na toksyny w mięsie. Leopold Jadwiga, Monikowski Kazimierz), Roczn. Panstw. zakł. hig., 1954, 5, № 3, 313—316 (польск.; рез. русс., англ.)

Предложенная Колоболотским (Мясная индустрия СССР, 1951, № 1) методика определения микробных токсинов в мясе цветной р-цией на аминокислоты проверена на чистых препаратах ряда аминокислот (лейцин, аланин, креатин, аспарагин, глутаминовая к-та, гликокол, фенилаланин, метионин, цистин, тирозин и триптофан). Установлено, что только тирозин и триптофан дали положительную р-цию (синее окрашивание), остальные аминокислоты показали отрицательную р-цию (розовое окрашивание). Следовательно, цветная р-ция Колоболотского на токсины мяса действительна лишь при наличии в них тирозина и триптофана. Л. Шапиро

17724. Глазурование замороженных пищевых продуктов. Танака (グレーズ, パケイジング. マテリヤル, アンチ. オキシダント. 田中和夫), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 58—66 (япон.)

Разработан способ глазурования мяса и рыбы путем обработки их водн. р-ром пластич. и термопластич. алифатич. в-в. Антибиотики вводят в этот р-р, и в целлофан и полиэтиленовые пленки для обертки продуктов. Тару пропитывают р-рами термопластич. в-в. Способ эффективен и должен получить широкое распространение. Г. Н.

17725. Потери мороженого мяса при хранении и способы их уменьшения. Рютов Д., Мясная индустрия СССР, 1956, № 2, 22—27

Обзорная статья по материалам доклада на IX международном холодильном конгрессе в 1955 г. В. Д.

17726. Изменение качества мяса в зависимости от скорости размораживания. Алмаши (Húsok minőségének változása a fagyasztott hús visszamelegítési sebességétől függően. Almási Elemér), Élelm. ipar, 1956, 10, № 1, 25—28 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

В лабор. и полупроизводственных условиях определено изменение т-ры в термич. центре и на поверхности при замораживании и оттаивании мяса. Определением кол-ва стекающего и отпрессованного мясного сока, а также веса мяса после варки и на основании органолептич. оценки установлено, что лучшим способом является быстрое размораживание как для свинины, так и для говядины. А. Прогорович

17727. Исследование консистенции говядины. II. Влияние длительности и условий хранения. Пол, Брацлер (Studies on tenderness of beef. II. Varying storage times and conditions. Paul Pauline C., Bratzler L. J.), Food Res., 1955, 20, № 6, 626—634 (англ.)

Изучалось влияние хранения, замораживания и оттаивания на нежность ткани длиннейшего мускула спины после жарки в расплавленном жире при 147° до достижения 63° в толще продукта. Для опытов взято 8 пар мышц из туши трех разных категорий упитанности. Перед жаркой мясо нарезали кусками толщиной 25 *мм*. Определяли pH сырого мяса, продолжительность и потери тепловой обработки, консистенцию (К) жареного мяса, отличия в К кусков из разных частей мускула. К определяли по усилию резания на приборе Уорнера—Брацлера. Установлено, что время тепловой обработки удлиняется для мороженого мяса по сравнению с охлажд. и для задней половины мускула по сравнению с передней. Величина потерь зависит от длительности тепловой обработки. Куски из передней части мускула имеют более нежную К, чем из задней, причем разница менее заметна в мясе высокой упитанности и сглаживается через 7—9 дней хранения при 5—7°. После 3-дневного созревания дополнительное хранение или замораживание с оттаиванием перед жаркой увеличивало нежность К мяса, причем хранение в течение 1—2 дней давало такой же эффект, как и замораживание. При жарке без оттаивания длительность ее и потери достигали максим. величины, и мясо получалось менее нежным. Мускулы, созревавшие на тушах, имели более нежную К,

чем созревавшие отдельно (или надрезанные). Сообщение I см. Food Res., 1952, **17**, 504—510. Г. Любовский

17728. **Однофазный метод холодильной обработки парных субпродуктов. Христодуло Д., Шопенский А.,** Мясная индустрия СССР, 1956, № 3, 10—12

Однофазный метод холодильной обработки парных субпродуктов предусматривает охлаждение их в течение 4—6 час. или последовательное охлаждение и замораживание в течение 5—7 час. Описаны преимущества этого метода по сравнению с принятым в пром-сти двухфазным процессом, длящимся 36—48 час. Кроме 6-кратного ускорения процесса, однофазный метод позволяет в 2,5 раза сократить потребность в площади и кубатуре производственных помещений, производить холодильную обработку субпродуктов вне контура холодильника и на 17% снизить трудоемкость процесса. Даны рекомендации по применению холодильного оборудования и ведению процесса. Приведена схема однофазной холодильной обработки субпродуктов на новом американском мясокомбинате, соответствующая по идее предложению авторов, заявленному в 1951 г.

В. Долговский

17729. **Органолептическое испытание качества мяса. Говард** (Sensory tests of the quality of meat. Howard A.), Food Preserv. Quart., 1956, **16**, № 2, 26—30 (англ.)

Рассмотрен способ органолептич. оценки качества замороженного мяса: 1) приготовление образцов— выбор формы и размера кусков для жаренья, т-ра и тип печи, температурный градиент обжариваемых кусков в зависимости от их положения и способа приготовления жаркого. Выбор части туши для образцов и размер порции, представление в горячем или холодном виде; 2) шкала для балльной оценки отдельных свойств жареного мяса—запаха, вкуса, нежности, сочности, цвета и общая оценка приемлемости к потреблению; 3) состав дегустаторов, определение остроты восприятия ими различных свойств мяса; участие их в тренировочных дегустациях и результаты тренировки.

С. Светов

17730. **Производство высших сортов бекона. Харт** (Het vraagstuk van de zachte bacon. Hart P. C.), T. N. O. nieuws, 1956, **11**, № 8, 350—353 (голл.)

17731. **О производстве мясных продуктов в летние месяцы. Гиске** (Die Herstellung von Fleischwaren für die Sommermonate. Gißke W.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 4, 159, 162 (нем.), 163—164 (англ.), 164, 167 (франц.), 168, 171 (исп.)

Указания по произ-ву мясных консервов, сырокопченых колбас и других устойчивых при хранении мясопродуктов в летние месяцы. Рассмотрены причины порчи мясопродуктов при повышенной т-ре окружающего воздуха и меры, предупреждающие их порчу.

А. Емельянов

17732. **Непрерывный способ копчения мяса. 1. Разработка технологии. Ханли, Драудт, Брокман** (A continuous process for smoked meat. I. Development of a process. Hanley J. W., Draudt H. Ned., Brockmann M. C.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 591—597 (англ.)

Изучена возможность применения при произ-ве бекона электростатич. копчения и ИК-нагревания. Установка для электростатич. копчения включает две вертикальные, расположенные одна против другой, ионизирующие пластины с натянутыми вдоль их внутренних поверхностей рядами ионизирующей проволоки. Кусок бекона с потенциалом земли подвешивали между ионизирующими пластинами, потенциал которых 40 000 *в*. Под влиянием электростатич. сил дым оседает на беконе. Оседание дыма, определенное по кол-ву фенолов, зависит от расстояния между ионизирующими проволоками и ионизирующими пластинами, расстояния ионизаторов от пробы, скорости прохождения дыма, плотности дыма, напряжения ионизаторов и экспозиции. Опыты, проведенные при относительной влажности 45 и 80%, показали, что влажность не оказывает значительного влияния на кол-во осевшего дыма. Оседание дыма на беконе должно быть стабилизировано нагреванием. Для этой цели сконструирована ИК-установка. При комбинации электростатич. копчения с ИК-нагреванием и сушкой бекон за 30 мин. приобретал вкус, запах и соответствующую окраску, причем устойчивость окраски и стойкость к микробиологич. и окислительным процессам адекватны таковым при обычном копчении бекона в течение 12 час. Электростатич. копчение и ИК-нагревание легко применимы в непрерывном процессе копчения.

Г. Новоселова

17733. **Варка мясных продуктов в токе горячего воздуха. Буркулец** (Fierberea produselor de carne în curent de aer cald. Burculeț Dan), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 5, 8—9 (рум.)

Перечислены преимущества способа варки мясных продуктов в токе горячего воздуха по сравнению с варкой в воде и паровой варкой. Ин-т Министерства пищевой пром-сти РНР проектирует установку, позволяющую проводить охлаждение холодной водой мясных продуктов после варки и сушку их в токе теплого воздуха в той же камере, что даст большое снижение себестоимости.

А. Марин

17734. **Факторы, влияющие на водопоглотительную способность мяса. Савич** (Faktori koji utiču na vezivanje vode u mesu. Savic Isidor), Tehnika, 1955, **10**, № 3, 428—430 (серб.; рез. франц.)

Вид и вкус колбасы зависят от способности белков мяса связывать воду. Важную роль играет возраст животного, корм, упитанность, а также обращение с животным перед убоем. В колбасное произ-во должно употребляться мясо в парном состоянии. Рекомендуется тщательное измельчение мяса. Мясо, богатое соединительной тканью, лучше связывает воду. Для повышения водопоглотительной способности в мясо добавляют ряд хим. в-в: крахмал, альбуминаты, желатину, поваренную соль, нитраты и особенно широко применяют фосфаты.

З. Лебедева

17735. **Определение требующейся добавки воды при куттеровании колбасного фарша. Гросман** (Ustalenie właściwego dodatku wody do kutrowania podczas produkcji wędlin. Grosman Alfred), Gospod. mięsna, 1955, **77**, № 11, 27—28, 3 stz. obl. (польск.)

Кол-во добавляемой воды при куттеровании фарша можно подсчитать по ф-ле $X = 100n - (ac + bd)/100 - n$ или $Z = [100n - (ac + bd) / 100 - n] \times 100/a$, где a—процент мяса до куттерования, b — процент остатка мяса, c — процент воды в мясе до куттерования, d — процент воды в остатке мяса, X — кол-во воды, добавленной до 100 *кг* мяса, Z — кол-во воды, добавленной до 100 *кг* мяса при куттеровании, n — ориентировочная норма кол-ва воды в сырой колбасе, равная официальной норме кол-ва воды в готовом продукте $+ R$; R — процент воды в сырой колбасе — процент воды в готовой колбасе. n определяется из водн. баланса: вода сырая + добавленная вода = вода колбасы.

З. Фабинский

17736. **Основные направления в оценке качества мясных продуктов.** — (Richtlinien für die Qualität von Fleischerzeugnissen und deren Kenntlichmachung.—), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 8, 489—490 (нем.)

Приводятся нормы качества для мясных продуктов, принятые союзом мясников и другими организациями ФРГ, согласно которым они подразделяются на продукты высшего, среднего и удовлетворительного качества. Даны определения каждого из этих сортов, требования, предъявляемые к качеству сырокопченых,

ливерных, кровяных и вареных колбас, а также к консервам: гуляш, рагу, немецкая солонина и к ветчине. А. Емельянов

17737. **Комментарии к основным требованиям в отношении качества мясных продуктов. Лерхе, Гиске** (Kommentar zu den Richtlinien für die Qualität von Fleischerzeugnissen und deren Kenntlichmachung. Lerche, Gißke), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 8, 490—492 (нем.)

При определении качества колбас и мясных консервов учитывается добавление в фарш сухожилий, свиной шкурки и внутренностей животных. Для продуктов высшего качества использование этих отходов запрещается, при изготовлении продуктов среднего качества из мяса удаляют при жиловке только грубые сухожильные сплетения на поверхности мышц, но добавление свиной шкурки и внутренностей (за исключением ливерной колбасы) не разрешается. Добавление сухожилий и шкурок разрешены в ограниченном кол-ве только для продуктов удовлетворительного качества. Эти условия подробно рассмотрены применительно к отдельным продуктам. См. пред. реф. А. Емельянов

17738. **Об исследованиях мяса и колбас. Мошелль** (Warum Fleisch- und Wurstuntersuchungen. Moschell Joachim,) Fleischermeister, 1956, 10, № 2, 18—19 (нем.)

Показана необходимость контроля произ-ва мясных продуктов и колбас. А. Е.

17739. **О допустимости добавления к колбасе эмульгаторов жира, приготовленных из молочного белка. Рёслер** (Sind Zusätze voni Talgemulsionen auf Milcheiweißbasis zur Wurst zulässig? Rößler B.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 8, 198—200 (нем.)

В связи с дискуссией относительно применения эмульгаторов жира из сухого обезжиренного молока (см. РЖХим, 1956, 41799, 41801, 56721) высказываются соображения за запрещение их добавления в колбасный фарш. А. Е.

17740. **Определение содержания воды в колбасных изделиях при помощи ИК-лучей. Бёгер** (Die Bestimmung des Wassergehaltes in Wurstwaren durch Infrarotstrahler. Böger C.), Fleischermeister, 1956, 10, № 2, 9 (нем.)

Сообщается о применении ИК-лучей (аппарат с 15 ИК-лампами BgW 220 *в*, 1250 *вт*) при массовом определении кол-ва воды в образцах различных видов колбас. Облучение производят одновременно 8 лампами сверху и 7 — снизу, расстояние между ними 21 *см*, навески продукта располагают посредине, т-ра $\leqslant 140°$. Сравнительное определение влажности в сушильном шкафу и ИК-облучением дало близкие результаты при большой экономии времени в последнем случае. А. Емельянов

17741. **Оценка белого слоя на оболочке салями с точки зрения пищевого законодательства. Коттер, Прендль** (Lebensmittelrechtliche Beurteilung weißer Tauchmassen für Salami. Kotter L., Prändl O.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 4, 191—192 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обработка колбас салями погружением в белое в-во, образующее корку на их поверхности, признается нежелательной. Предлагается исключить ее из технологич. схемы произ-ва колбас этого типа. А. Е.

17742. **О добавлении в колбасы клейдающих отходов (шкурок, сухожилий и др.) и способах их определения. Коттер, Дегенкольб** (Zur Beurteilung und zum Nachweis kollagener Substanzen (Schwarten, Sehnen usw.). Kotter L., Degenkolb E.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 4, 203—205 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Колбасные изделия следует считать фальсифицированными малоценными коллагенсодержащими отходами не только при добавлении к фаршу последних, но и при недостаточном удалении их при жиловке мяса. Для оценки качества колбас по этому признаку необходимо морфологич. исследование. Имея в виду современные методы измельчения мяса, определяют общимколвом все эти клейдающие примеси (шкурки, сухожилия и др.) при помощи гистологич. методов с окрашиванием препаратов (анилиновый синий, оранжевый, лед. CH_3COOH). Для франкфуртских колбас 1-го сорта соотношение коллагена к мышечной ткани не должно превышать 30 : 70. А. Емельянов

17743. **О содержании жира в ливерной колбасе. Дилер** (Und der Fettgehalt der Leberwüste? Dieler H.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 9, 560 (нем.)

Исследованием большого кол-ва образцов ливерной колбасы (в Нюрнберге) установлено максим. содержание в ней жира в 60%. А. Е.

17744. **Законодательное нормирование качества колбас. Ципфель** (Das Reinheitsgebot für Wurstwaren im Lebensmittelrecht unter besonderer Berücksichtigung des Fleischbeschaugesetzes. Zipfel Walter), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 3, 114—117 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор германского законодательства относительно фальсификации колбасных изделий. Особое внимание обращено на добавление в фарш внутренностей, свиных шкурок и соединительной ткани. Библ. 32 назв. А. Е.

17745. **Борьба за качество на колбасном заводе в Дева (Румыния). Ринцлер** (Lupta pentru calitate la fabrica de mezeluri din Deva. Rintzler M.), Rev. ind alimet. prod. animale, 1956, № 6, 31 (рум.)

17746. **О понятии стерильности мясных консервов. Зейдель** (Über den Begriff der Sterilität bei Fleischkonserven. Seidel G.), Fleischermeister, 1956, 10, № 4, 17—19 (нем.)

Предлагается подробная классификация мясных консервов в зависимости от степени их стерильности. А. Е.

17747. **Походные консервы. Рёйтер** (Campingkonserven. Reuter H.), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 4, 172, 175 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены возможности произ-ва готовых для употребления мясных консервов, предназначенных главным образом для туристов, и требования, предъявляемые к таким консервам. А. Емельянов

17748. **Бактериология мясных полуконсервов. Первый международный симпозиум по бактериологии пищевой промышленности.** (Kød-halvkonservernes bakteriologi. Det første infernationale symposium i levnedsmiddelbakteriologi.—), Koncerves, 1956, 14, № 3, 32—34 (дат.)

17749. **Дефекты кишок и способы борьбы с ними. Плохотник** (Defectele maţelor şi metode pentru combaterea lor. Plohotnic S.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 6, 4—7 (рум.)

Перечисление и классификация важнейших встречающихся дефектов кишок. Подробно описаны факторы, вызывающие эти дефекты, и мероприятия для их устранения. А. М.

17750. **Факторы, обусловливающие свежесть рыбы. Лудорф** (Das Verderben des Fischfleisches fördernde Faktoren. Ludorff W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 6, 439—442 (нем.)

Свежее состояние рыбы зависит от многих факторов: вида рыбы, условий ее хранения после улова, характера посмертных изменений и других. Поэтому за основу оценки свежести рыбы нельзя принимать только кол-во дней ее хранения во льду после улова. А. Емельянов

17751 **Свежая рыба, ее переработка и хранение. Бергстейнссон** (Gaedi og medferd á ferskum fiski. Bergsteinsson B. A.), Aegir, 1956, 49, № 7, 107—111 (исл.)

17752. Замораживание рыбы в рассоле. Даваль (La congelation du poisson par immersion. Daval R.), Pêche maritime, **35**, № 941, 350—352 (франц.)
Исторический обзор и описание способов замораживания рыбы в рассоле. А. Е.

17753. Глубокое замораживание рыбы. Мальм (Djupfrysning av fisk. Malm Max), Kyltekn. tidskr., 1955, **14**, № 3, 33—35 (швед.)
Описано произ-во филе из тресковых пород рыб и сельди. Разделка рыбы осуществляется на филетировочной машине с пропускной способностью 23 штуки трески и 45 штук сельдей в 1 мин. Затем филе промывают в воде и упаковывают в целлофан или другой водонепроницаемый материал, укладывают в коробки и направляют на глубокое замораживание. Замораживание производят как в туннельных морозилках, так и в многоплиточных аппаратах при —35°. При длительном хранении т-ра должна поддерживаться в пределах от —25 до —30°. Л. Кондратьева

17754. Усушка замороженных продуктов при хранении в холодильнике. Гэнсё (冷蔵中の食品の重量損失について. 源生一太郎), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, **30**, № 337, 48—54 (япон.)
Изложена теория процесса испарения с поверхности. Рассмотрена динамика усушки мороженой рыбы и мороженого китового мяса. Г. Н.

17755. Стойкость рыбы, замороженной во льду, содержащем антибиотики. Цутия, Сато (抗生物質含有氷による魚類の鮮度保持に就て. 土屋靖彦, 佐藤善夫), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1956, **31**, № 344, 12—16 (япон.)

17756. О вкусовых качествах рыбных продуктов и их стойкости при хранении. Биглер (Gegenseitige geschmackliche und haltbarkeitsmäßige Beziehungen bei Fischwaren. Biegler P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 6, 450—457 (нем.)
Подробно рассмотрено влияние различных способов консервирования рыбы (сушка, копчение, посол, замораживание, стерилизация, маринование) на изменение вкусовых качеств свежей рыбы. Указывается на необходимость научного обоснования соответствия вкуса рыбных продуктов их стойкости при хранении. В частности, предлагается запретить или свести к оптимальному минимуму применение хим. консервантов. А. Емельянов

17757. О значении микроорганизмов в рыбной промышленности. Бере (Mikroben in der Fischwirtschaft und ihre Auswirkungen. Behre A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 6, 416—423 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Рассмотрена роль различных микроорганизмов в произ-ве рыбных продуктов и мероприятия, предупреждающие их вредное действие. Библ. 23 назв. А. Емельянов

17758. Посол сельди в 1947—1948 гг. Стефанссон (Rannsóknir á saltsild 1947—48. Stefánsson Unnsteinn), Aegir, 1955, 48, № 1, 10—13 (исл.)

17759. Консервная промышленность Исландии. Петурссон (Niðursuðuiðnaðurá Íslandi. Pètursson Sigurður), Aegir., 1955, 48, № 7, 103—104 (исл.)

17760 Консервирование рыбы. Петурссон (Um niðursuðu. Pétursson Sigurður), Aegir, 1955, 48, № 6, 85—88 (исл.)

17761. Определение видов бомбажа рыбных консервов. Мейер (Die Bestimmung der Bombageärten bei Fischkonserven. Meyer Victor), Fischwirtschaft, 1956, 8, № 8, 212—214 (нем.)
Рассмотрены различные виды бомбажа (физ., хим., биологич.) применительно к рыбным презервам и консервам. А. Е.

17762. Состав южных устриц. Ли, Пеппер (Composition of southern oysters. Lee Charles F., Pepper Leonard), Commerc. Fisheries Rev., 1956, **18**, № 7, 1—6 (англ.)
Приводятся данные хим. состава (кол-во сухих в-в, белков, жиров, углеводов, минер. солей) устриц, собранных на побережье Атлантического океана от Южной Каролины до Луизианы, в зависимости от сезона сбора и способов, первичной обработки образцов. А. Емельянов

17763. Микробиологические методы контроля производства рыбных консервов. Захаровский (Mikrobiologiczne metody kontroli linii produkcyjnej konserv rybnych. Zachorowski Tadeusz), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 10, 400—402 (польск.)
Приведены данные микробиологич. исследования отдельных стадий технологич. процесса произ-ва консервов, а также поверхности столов, воздуха помещений и рук рабочих. Колебания в обсемененности микроорганизмами зависят от несовершенства оборудования и проводимых операций. З. Фабинский

17764. Изучение вкусовых веществ зеленого чая. 1. Сернистые соединения. Цудзимура, Яманиси, Акияма, Танака (綠茶の香氣成分の研究. 第 1 報. 含硫化合物について, 辻村みちよ, 山西貞, 秋山礼子, 田中佳子), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 2, 145—148 (япон.; рез. англ.)
Изучено колич. содержание сухих в-в в парах горячего зеленого чая. Содержание H_2S определяли по интенсивности потемнения свинцовой бумажки и отгонкой с паром. Показано, что H_2S образуется в основном в результате разложения цистеина. Чем выше качество чая, тем большее кол-во H_2S содержат его пары. Тиосоединения во вкусовых в-вах чая не обнаружены. Изучено колич. содержание H_2S, выделяющегося при перегонке с паром листьев различных растений. Установлено, что из исследованных растений наибольшее кол-во H_2S выделяют листья ивы (0,31—0,32% на сухое в-во листьев) и наименьшее — листья черешни (0,01%). В свежих образцах зеленого чая найдено, в зависимости от сорта, 0,11—0,23%, в старых образцах 0,04—0,05% H_2S. Т. Сабурова

17765. Увлажнение табака методом конденсации водяных паров. Обарский (Nawilżanie tytoniu za pomocą metod kondensacji pary wosnej. Obarski J.), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 7, 279—282 (польск.)
Описан применяемый в СССР метод увлажнения табака конденсацией водяных паров и влажного воздуха. Увлажнение осуществляют при 30—50°, для предотвращения пересыхания табака во время его охлаждения, последнее проводят в атмосфере, влажность которой близка к точке росы. Низшие сорта табака требуют более длительного времени увлажнения, чем высшие. Перезрелый и неполноценный табак увлажняется труднее. З. Фабинский

17766. О влажности табаков, подготовленных к ферментации естественной сушкой. Конц (Természetes úton szárított, fermentálasra elökészitett dohányok nedvességi kérdéséröl. Koncz Sándor), Dohányipar, 1955, Nov.-dec., 16—19 (венг.)
Колебания во влажности табаков, поступающих на ферментацию на венгерских з-дах, иногда достигают 15%. Менее значительные колебания наблюдаются во влажности отдельных листьев одного и того же пучка. Влажность средней пробы сильно зависит от способа ее отбора и не дает представления о влажности партии. Предлагается во изменение стандарта не составлять среднюю пробу из отобранных образцов, а определять отдельно влажность каждого образца, чтобы получить представление о колебаниях влажности всей партии. При сравнении органолептич. оценок влажности табака

специалистом с лабор. определениями сходными оказалось 21,9% результатов, сильно расходящимися— 7,4%. Г. Юдкович

17767. Передовая техника производства майонеза и заправки к салату. Финберг (Andvanced techniques for making mayonnaise and salad dressing. Finberg Alfred J.), Food Engng, 1955, **27**, № 2, 83—91 (англ.)

Сообщение о развитии произ-ва майонеза и заправки к салату в США. В рецептуру майонеза входит: ⩾65% растительного масла, уксус или лимонный сок или их смесь, свежие или замороженные желтки, цельные яйца или их смесь со свежим или замороженным яичным белком; содержание яичного желтка должно составлять ⩾7%; соль, сахар, глюкоза, патока, мед, горчица, стручковый перец, моноглутаматнатрия и другие специи, безвредные приправы и ароматич. в-ва, не фальсифицирующие окраску, придаваемую яичным желтком. В рецептуру заправки к салату входит: ⩾30% растительного масла, заваренная или полузаваренная крахмальная паста из пищевого крахмала, тапиоковой, пшеничной или ржаной муки или их смеси, яичный желток в кол-ве ⩾4%. Допускается содержание в заправке ⩽0,75% эмульгатора (растительных камедей, экстракта ирландского мха, пектина, сложного эфира пропиленгликоля и альгиновой к-ты, натркарбоксиметилцеллюлозы). Не допускается добавление к заправке и майонезу антиокислителей, винной, молочной и аскорбиновой к-т, минер. масла, сухого желтка, молока, сухого, цельного или обезжиренного молока или сливок, а также не рекомендуется применение оливкового масла. В процессе произ-ва майонеза и заправки допускается полная или частичная замена воздуха CO_2 или N_2. Изложены требования, предъявляемые к основным видам сырья, и методы из анализа. Приведена схема поточной линии, описание оборудования и технология произ-ва майонеза и заправки. Г. Новоселова

17768. Счетчик для определения выхода соевого соуса «мисо». Такава, Сато (味噌仕込計算器の作成に就て. 田川彤美, 佐藤勘之助), 日本醸造協會雜誌, Ниппон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brewing Japan, 1953, 48, № 3, 25—22 (япон.)

Описано приспособление для быстрого расчета выхода «мисо» в зависимости от кол-в бобов, риса, воды и соли и различных условий технологич. процесса. Г. Н.

17769. Микрофлора японского соевого соуса „мисо". I. Изменения микрофлоры в процессе брожения „мисо". Йосии, Накано (味噌の微生物に關する研究, 第 1 報. 仕込後の Microflora の動態, 好井久雄, 中野政弘), 醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 7, 348—352, 24 (япон.; рез. англ.)

Изучены изменения микрофлоры в процессе брожения мисо в естественных условиях и при подогревании. Кол-во дрожжей возрастало постепенно, рост зависел от т-ры. Общее кол-во бактерий и кол-во молочнокислых бактерий возрастало в начальной стадии брожения, а затем было постоянным для каждой части танка (в зависимости от т-ры). Число жизнеспособных клеток рода *Bacillus* почти не изменялось в процессе брожения. Основное кол-во бактерий мисо относилось к роду *Bacillus*. Условия начальной стадии брожения оказывали значительное влияние на микрофлору бродящего мисо. Г. Новоселова

17770. Способы сбраживания сои, обеспечивающие максимальное ее использование. Нагаки (利用率最も高き醤油の釀造法. 永木曉三郎), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1954, 49, № 11, 4—8 (япон.)

Описан способ произ-ва соевого соуса «сёю». Г. Н.

17771. Вкусовые и душистые вещества в пищевых продуктах. Кёйпер (Smaak- en aromastoffen in voedings-en genotmiddelen. Kuiper L.), Conserva, 1956, 4, № 7, 206—212 (голл.)

17772. Об ограничении применения пищевых красящих веществ. Вейсс (Grenzen und Vorteile der Verwendung von Lebensmittelfarbstoffen. Weiss H.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 9, 289—290 (нем.)

Рассмотрены причины, побуждающие применять искусств. окраску пищевых продуктов, и законодательное ограничение последней в ФРГ. В связи с выявлением канцерогенных свойств некоторых красящих в-в проводится систематич. исследование их безвредности спец. комиссией Германского научно-исследовательского общества. 22 государства уже опубликовали списки безвредных красителей, охватывающие 82 названия. Некоторые из них, напр. амарант, упомянуты во всех 22 списках. А. Емельянов

17773. Идентификация разрешенных пищевых красителей. Часть 1. Определение величины R_f отдельных красителей. Верма, Дас (Identification of certifiable food colours: part I—determination of R_f values of single food colours. Verma M. R., Das Ram J.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (**B—C**) **15**, № 8, C186—C192 (англ.)

Обзор литературы по вопросу хроматографич. определения красителей. Приведены значения R_f для 44 красителей, полученные с различными р-рителями, и эскиз камеры. Библ. 17 назв. Г. Н.

17774. О законодательстве по применению химикалий в пищевой промышленности. Миллер (Proposed legislation pertaining to chemicals in food. Miller A. L.), Food Technol., 1956, **10**, № 8, 337—339 (англ.)

Доклад об основных положениях проекта пищевого законодательства в США, касающегося широкой области применения в пищевой пром-сти различных химикалий. Т. С.

17775. Изучение летучих фитонцидов хрена. Яничек, Чапек (Studie těkavých fytoncidů křenu. Janíček G., Čapek A.), Sbor. Českosl. akad. zeměd. věd. Rostl. výroba, 1955, 28, № 10, 761—770 (чеш.; рез. русс., англ.)

Изучались новые препараты для предохранения пищевых продуктов от порчи. Предлагается летучий фитонцид хрена, идентичный аллилтиоцианату (I) (аллил-горчичное масло). Ввиду высокой эффективности, летучести и возможности хим. синтеза I может быть использован для предохранения мяса и мясных продуктов от порчи, а также для дезинфекции складов, предназначенных для кратковременного хранения продуктов. А. Прогорович

17776. Методы испытания упаковочных материалов на влагоустойчивость и водонепроницаемость. Кува (包裝設計のための防水. 防濕評價試驗方法について. 桑靖彥), 材料試驗, Дзайрё сикэн J. Japan Soc., Test. Mater, 1956, 5, № 33, 370—374 (япон.)

Рассмотрены методы испытания материалов для внутренней упаковки различных пищевых продуктов и не пищевых материалов. Г. Н.

17777. Метод испытания упаковочных материалов на паропроницаемость и газопроницаемость. Вакия (包裝材料の水蒸氣およびガス透過度試驗法. 脇谷慶之), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater, 1956, 5, № 33, 375—379 (япон.)

Описан метод испытания различных пленок для упаковки пищевых и не пищевых продуктов и материалов. Г. Н.

17778. Метод горячей укупорки и его будущее. Белен (Le scellage a chaud et son avenir. Boehlen M. Edmond), Emballages, 1956, 26, № 161, 45, 47—48 (франц.)

Рассматривается применение и техника горячей укупорки пластич. пленок, для чего используют нагревание электрич. током, газовыми горелками или горячим воздухом, ИК-излучением, ВЧ. током и индукцией; подробно описана укупорка пакетов из целлофана и полиэтилена. Т. Сабурова

17779. **Высушенные упаковочные материалы и их испытания. Вакия** (包裝用乾燥材料とその試験法. 脇谷慶之) 材料試験, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 33, 380—382 (япон.)

Указывается на необходимость упаковки пищевых продуктов в хорошо высушенную тару. Рассмотрен способ упаковки продуктов с водопоглощающими в-вами. Приведен японский стандарт на водопоглотители. Г. Н.

17780. **О возможности применения в консервной промышленности лакированных алюминиевых банок. Угони, Луфт** (Sul comportamento dei recipienti d'alluminio verniciati nella conservazione dei prodotti alimentari. Hugony Eugenio, Luft Giuseppe), Ind. conserve, 1956, **31**, № 2, 119—124 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Изучена возможность консервирования пищевых продуктов, в частности томатопродуктов, в лакированных алюминиевых банках с последующим хранением консервов при 20 и 37°. Показано, что такие банки пригодны для консервирования томатопродуктов, устойчивы при хранении во влажной атмосфере, но имеют малую механич. прочность и легко вздуваются при первых признаках бактериальной порчи. Т. Сабурова

17781. **Мука из водорослей как пищевой и кормовой продукт. Киршнинк** (Zur Aufbereitung von Tangmehlen als Nährstoffträger für Mensch und Tier. Kirschninck Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 17, 496—497 (нем.)

Указано использование водорослей, содержащих йод, в качестве пищевого продукта для приготовления салатов, супов, а муки из них — в косметике, а также и для пищевых и кормовых целей. Дана схема получения муки (преимущественно из бурых водорослей *Laminaria saccharina*, *Laminaria digitata* и *Ascophyllum nodosum*): воздушная сушка водорослей до влажности $\sim$18% → обессоливание в свободной от Ca-солей воде (иногда с добавлением 0,2%-ной HCl) → сушка до влажности 2% → размол → дезодорация в вакуумиспарителе → повторная сушка до влажности $\sim$10% → упаковка. Конечный продукт в зависимости от намеченного его применения содержит от 8 до 15—18% минер. в-в. Г. Фрид

17782 К. **Учебник по химии молока. Том 1. Теория. Изд. 3, перераб. Линг** (A textbook of dairy chemistry. Vol. 1. Theoretical 3rd ed. rev. Ling Edgar Roberts. London, Chapman & Hall., 1956, ix, 227 pp., ill., 21 sh. (англ.)

17783 К. **Овощные и фруктовые консервы. Перераб. и доп. изд. Тейшану** (Conserve de legume si fructe. Ed. rev. si compl.; Teisanu Ecaterina. Bucureşti, Ed. tehn, 1955, 152 p., il., 2.30 lei) (рум.)

17784 П. **Продукты, содержащие углеводы** (Carbohydrate food products) [Colgate-palmolive-Peet Co.]. Англ. пат. 712883, 4.08.54

Содержащиеся в продуктах углеводы: глюкоза, фруктоза, инвертный сахар, кукурузная патока, кленовый сок, мед, сахароза, крахмал на первом этапе их расщепления организмом — во рту, образуют соответствующие к-ты. Для предотвращения этого их переводят в амиды высших аминокислот, добавляя в продукты в кол-ве 0,01—3% (предпочтительно $\sim$1%): Na-*N*-лауроил-, K-*N*-лауроил-, NH_4-*N*-лауроил-, моноэтаноламин-*N*-лауроил-, Na-*N*-миристоил-, Na-*N*-пальмитоил-, Na-*N*-стеароил-или Na-*N*-деканоилсаркозиды; лауроил- и миристоилсаркозины; Na-*N*-лауроил-, K-*N*-лауроил- или Na-*N*-миристоилглициды; лауроил-или миристоилглицины; Na-*N*-лауроил-или Na-*N*-стеароилглютаматы. Перечисленные в-ва вводят в мороженое без добавлений и с добавлениями; в мусс, парфе или яичный крем; в молочный шербет; в шоколадную массу для глазировки мороженого; в сахарный сироп для глазировки миндаля, шоколада; в карамель, мягкие конфеты, помадку, кандированные фрукты; в джемы и желе; в карамельный сироп для кандировки фруктов; в прохладительные газированные напитки, содержащие вкусовые в-ва и сахар; в плодовоягодные натуральные и подслащенные соки; в мучные кондитерские изделия: кексы, печенье, вафли; в хлеб и хлебо-булочные изделия, покрываемые сахарной глазурью или начиняемые сливочным или яичным кремом. Добавки вводят на одной из стадий произ-ва изделий в порошкообразном или в растворенном виде (в муку, тесто, молоко). В. Гурни

17785. П. **Стерилизация пищевых продуктов, упакованных в банки. Винден** (Sterilization of foodstuffs packed in containers. Winden Johannes Bernardus van der) [Gebr. Stork& Co's Apparatenfabriek N. V.]. Пат. США 2719478, 4.10.55

Патентуется непрерывно действующая стерилизационная установка, включающая: 1) нагнетательную паровую камеру, сообщающуюся с U-образными камерами с гидравлич. затвором; 2) бесконечный конвейер, проходящий снаружи установки и через камеры; 3) серию вращающихся на горизонтальных осях переносчиков банок, каждый из которых имеет несколько параллельных оси вращения каналов, расположенных по окруженности и предназначенных для загрузки и разгрузки банок с консервами; 4) приспособления для удержания этих переносчиков на конвейере; 5) устройства для загрузки и разгрузки конвейера, расположенные снаружи установки; 6) средства для приведения в движение и остановки конвейера; остановки производятся, когда один из переносчиков банок примыкает к месту разгрузки банок и один к месту загрузки; 7) устройства для приведения в непрерывное вращение переносчиков банок при их передвижении внутри установки, состоящее из зубчатых колец, концентрически расположенных на осях вращения переносчиков, и бесконечной приводной цепи, идущей параллельно части пути движения конвейера внутри установки и зацепляющейся там с зубчатыми кольцами; вне установки цепь расцепляется с кольцами и проходит на расстоянии от этой части пути движения конвейера и 8) механизма, осуществляющего перемещение приводной цепи относительно конвейера во время движения и остановки конвейера. С. Светов

17786 П. **Способ и приспособление для стерилизации пищевых продуктов.** (Menetelmä ja laite elintarpeiden steriloimiseksi) [Kooperativa Förbundet Förening u. p. a.]. Фин. пат. 27692, 10.05.55

При стерилизации пищевых продуктов (плоды, овощи, мясо, рыба) неконденсированный газовый поток, напр. воздух, циркулирует в непосредственном соприкосновении с банками, в которых находятся стерилизуемые продукты. Газовый поток должен быть сухим и нагретым по крайней мере до т-ры стерилизации. Банки подаются непрерывно путем качения, при атмосферном давлении скорость газового потока $\geqslant 5$ *м/сек*, предпочтительно 5—8 *м/сек*. М. Тойкка

17787 П. **Аппарат для нагревания микроволнами и способ нагревания пищевых продуктов в упаковке. Уэлш** (Microwave heating apparatus and method of heating a food package. Welch Arthur E.)

[Raytheon Manufacturing Co.). Пат. США 2714070, 26.07.55

Патентуется способ диэлектрич. нагрева упакованных пищевых продуктов переменным ВЧ-током, в котором степень нагрева контролируется помещением вблизи пищевого продукта экрана из проводящего электричество материала. Экран располагается над частью обрабатываемого продукта и препятствует доступу ВЧ-волн, в то время как другая часть продукта остается доступной для энергии волн и таким образом одни части продукта нагреваются в большей степени, чем другие. С. Светов

17788 П. Обработка муки для улучшения ее хлебопекарных свойств (Traitement de la farine, en vue de la cuisson du pain) [Unga Ltd]. Франц пат. 1056481, 26.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7341 (нем.)]

Обрабатывают зерна пшеницы или муку, или промежуточные продукты мукомольного произ-ва небольшим кол-вом CH_2O, или полимерными соединениями CH_2O, или соединениями, образующими CH_2O при обработке муки. А. Емельянов

17789 П. Неденатурированная клейковина. Лусена, Адамс (Undenatured gluten. Lusena Charles V., Adams Gordon A). [Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research]. Канад. пат. 513291, 31.05.55

Содержащий клейковину продукт диспергируют (для пептизации клейковины) в водн. р-ре к-ты с нормальностью <0,015 н, но ⩾0,005 н. (в частности, в 0,005—0,01 н. летучей к-те) и перемешивают до образования колл. р-ра с pH 5—5,8, содержащего < 15% неденатурированной клейковины, которую выделяют в порошкообразном виде (после удаления из-р-ра нерастворимых примесей) либо выпариванием р-ра досуха, либо осаждением из р-ра путем доведения pH последнего до 6—8, в частности осаждением из р-ра при pH 6,4—6,8, повторным диспергированием осадка в водн. р-ре летучей к-ты с нормальностью ⩾0,005 н., но <0,015, н., перемешиванием дисперсии до получения колл. р-ра с pH 5—5,8, содержащего <15% неденатурированной клейковины, и выпариванием р-ра путем распыления его воздухом с т-рой 120—150° при входе в испаритель и 65—120° на выходе. Я. Кантор

17790 П. Разделение крахмала и клейковины. Эдескути, Залар (Starch gluten separation. Edeskuty Joseph J., von., Zalar John F.) [General Mills, Inc.], Канад. пат. 509054, 11.01.55

Процесс отделения крахмала от клейковины в замешанном тесте, содержащем пшеничный крахмал и клейковину, осуществляется водой путем чередующейся обработки теста сдавливанием и растяжением в соединенных шнековых конвейерах. Полученные при обработке крахмальное молоко и клейковина разделяются непрерывно при продвижении теста через шнековый конвейер навстречу потоку промывной воды. Аппарат для разделения крахмала и клейковины состоит из желоба, установленного под углом, в котором расположен винтовой шнек. Желоб в верхнем конце имеет отверстие для выхода клейковины, а в нижнем — для удаления крахмального молока. Промывная вода подается в желоб вблизи верхнего его конца. Дана схема 4-ступенчатой установки. Н. Баканов

17791 П. Рецептура и способ изготовления теста. Харрел, Линколн (Cereal composition for moist batters and doughs and method of making the same. Harrel Chastain G., Lincoln Howard W.) [Pillsbury Mills Inc.]. Пат. США 2715580, 16.08.55

Патентуется готовое тесто, способное противостоять разжижению крахмала при хранении и содержащее шортенинг, разрыхлитель и сухие измельченные белковые в-ва. В основном оно состоит из натуральной пшеничной муки и дополнительного продукта, состоящего из смеси сухого пшеничного крахмала, свободного от диастатич. ферментов и, в меньшем кол-ве, из сухой измельченной неденатурированной клейковины. Все указанные ингредиенты тщательно перемешивают с водой, которая берется в объеме не меньшем объема этих ингредиентов в сухом виде. С. Светов

17792 П. Процесс извлечения летучих ароматических веществ. Феслер (Process for recovering volatile flavors. Fessler Frank) [James J. Gustat et al.]. Пат. США 2714573, 2.08.55

Для извлечения летучих ароматич. в-в из плодовых соков в камеру отпрессовывания сока вводят поток инертного неконденсирующегося газа при т-ре <100°; образовавшуюся здесь смесь из газа, водяных паров и ароматич. в-в в дальнейшем охлаждают в несколько стадий: сначала до т-ры между 0° и —0,5°, затем до т-ры ниже т-ры замерзания воды, причем т-ра в каждой последующей стадии должна быть ниже предыдущей; водяные пары и ароматич. в-ва при этом осаждаются и осадок удаляют на каждой стадии охлаждения, а инертный газ возвращают обратно к вновь поступающему материалу. С. Светов

17793 П. Приспособление для фильтрования молока и других напитков (Appareil utilisable notamment pour filtrer le lait et les autres liquides potables) [Cherry-Burrell Ltd, Clarke-Built, Ltd]. Франц. пат. 1064912, 19.05.54[Lait, 1955, **35**, № 343—346, 342 (франц.)]

Патентуется фильтр, в котором фильтрующей поверхностью является тканевый мешок. Последний имеет форму гармоники и состоит из некоторого кол-ва отделений, ограниченных парами узких конич. кювет или пластин. Пластины, расположенные одна против другой, образуют ряд встречных кольцеобразных поверхностей, суживающихся в периферии. Эти детали, предназначенные для предупреждения соприкосновений окружности фильтровального мешка, расположены на одинаковом расстоянии по длине мешка. А. Орлов

17794. П. Таблетки из сухого молока. Жосс (Comprimés de lait en poudre. Josse C. A.). Франц. пат. 1067461, 16.06.54 [Lait, 1955, **35**, № 345—346, 343 (франц.)]

Таблетки разного объема и формы, разделяющиеся на части или сплошные, изготовляют обычным способом. Для удаления из сухого молока газа, в частности кислорода воздуха, предлагаются одна или несколько игл, вставленных в пуансон пресса, которые погружаются в порошок для таблетирования. Иглы могут быть вибрирующими. При неподвижных иглах должна быть вибрирующей матрица. При действии пуансона иглы поднимаются внутрь пуансона, а газы удаляются через образуемые проходы и зазоры в гнездах для игл. Сухое молоко может быть чистым или в смеси с соевым лецитином, сахаром, медом, витаминами, кофе, какао, корицей, ванилью, ромом и др. А. Орлов

17795 П. Масло. Хорнман, Куом, Хасонг, Хаммер (Butter. Horneman Herman C., Quam Sidney N., Hussong Ralph V., Hammer Bernard W.) [Cherry-Burrell Corp.]. Канад. пат. 510481, 1.03.55

Горячие пастеризованные сливки с содержанием 30—40% молочного жира подвергают в условиях вакуума непосредственному воздействию пара высокого давления. Затем сливки центрифугируют при т-ре выше точки плавления молочного жира с отделением конц. жира в форме непрерывной жировой фазы. Полученный концентрат содержит ⩾80% жира. В. Новикова

17796 П. Способ и устройство для приготовления сыров (Procédé de fabrication de fromages et dispo-

sitif en comportant application. [Pommel R. E.] Франц. пат. 1066609, 8.06.54 [Lait, 1955, **35**, № 345—346, 343 (франц.)]

Створаживание молока производят индивидуально для каждой головки сыра, вводя в цилиндрич. или призматич. сосуд, имеющий поперечное сечение, равное сечению формы для сыра, отдельно молоко, сычужную закваску и другие составные части, в кол-вах, рассчитанных для одной головки сыра. Затем, спустя некоторое время, медленно и без сотрясений переливают полученное калье в обычную форму, переворачивая сосуд вверх дном. А. Орлов

17797 П. Способ производства сгущенных пищевых продуктов из сыворотки. Мид, Стрингем (Process of making whey food products. Meade Reginald E., Stringham Joseph M.) [Western Condensing CO.]. Канад. пат. 520131, 27.12.55

Патентуется способ произ-ва студнеобразного пищевого продукта. Сыворотку подвергают брожению под влиянием молочной и пропионовой к-т, выделяемых микроорганизмами. До 25% сброженной сыворотки добавляют к сыворотке, частично освобожденной от сахара и содержащей <80% нормального кол-ва лактозы. Смесь сгущают до получения массы, содержащей 40—60% плотного в-ва, и оставляют массу до образования студня. В процессе обработки белки сыворотки видоизменяются, повышается их способность поглощать и удерживать воду. При сгущении т-ра смеси должна достигнуть 71° при pH близком к изоэлектрич. точке белка сыворотки. Г. Новоселова

17798 П. Производство рыбной муки. (Production of powdered fish) [Soc. Civile d'Etude des Produits de la Mer]. Англ. пат. 727072, 30.03.55, (Food Manufacture, 1955, **30**, № 6, 262 (англ.)]

Предлагается способ получения рыбной муки обработкой свежей рыбы кипящим этиловым спиртом. Процесс обработки состоит из трех стадий: 1) Измельченную рыбную массу перемешивают при 50° с равным по весу кол-вом ацетона в течение 45 мин. Затем удаляют жидкую фазу и высушивают массу в вакууме, как можно больше. 2) Высушенную массу смешивают с одинаковым по весу кол-вом 90 %-ного (по весу) этилового спирта. Смесь нагревают до кипения, которое поддерживают 45 мин. до полного распада мышечной ткани рыбы. По окончании этого процесса жидкость удаляют, а массу сушат до полного обезвоживания. 3) Высушенную массу снова обрабатывают 90 %-ным по весу этиловым спиртом в кол-ве, равном половине первоначального объема рыбы. Массу перемешивают при нагревании до кипения, которое продолжают 0,5 часа. Жидкую фазу отделяют, твердую высушивают. Получают почти полностью обезвоженный продукт, свободный от липинов. Просасыванием воздуха при т-ре, достаточной для испарения спирта, удаляют его полностью из сухой рыбной массы. Последнюю пропускают через дробилку и сита и получают в виде порошка. Жидкую фазу перегоняют для регенерации ацетона и этилового спирта, а из смеси воды с жирами последние выделяют декантацией. А. Емельянов

17799 П. Производство чая. Бейк (Manufacture of tea. Bake A. M. H.). Англ. пат. 692778, 17.06.53

Патентуется процесс произ-ва чая, где все операции— завяливание, обминка, скручивание, ферментация, инактивация ферментов и сушка листьев — осуществляется во вращающемся, подогреваемом извне и включаемом под вакуум барабане. Для произ-ва черного чая листья загружают в барабан вместе с шариками через отверстия, закрываемые затем воздухонепроницаемыми крышками. Влажная и бедная O_2 атмосфера, которую создают вакуумированием, не позволяет на этой стадии обработки протекать процессам дыхания и ферментации. При вращении барабана шарики обминают листья. После остановки барабана завяливают листья под вакуумом при нагревании, увлажняя их паром или струей распыленной горячей воды, вводимой через сопло. Выключив вакуум, удаляют из барабана шарики, закрывают барабан и снова приводят его во вращательное движение. Для последующей ферментации листьев подают в барабан кондиционированный воздух, что обеспечивает свободное соприкосновение их с O_2. Полные обороты барабана вызывают скручивание листьев. По окончании ферментации прекращают доступ воздуха в барабан и производят инактивацию ферментов быстрым прогреванием листьев паром, подаваемым внутрь, или обогревая им барабан снаружи. Струей воды охлаждают барабан до 60°, включают вакуум и, обогревая барабан снаружи паром, высушивают листья. При изменении последовательности или при выключении отдельных стадий произ-ва, в этом барабане могут быть получены другие типы чая (напр., зеленый чай и пр.). В. Гурни

17800 П. Способ приготовления стойких белковых заменителей из дрожжей и других, подобных дрожжам грибов. Бучек (Verfahren zur Herstellung eines schlagfähigen Eiweißaustauschmittels aus Hefe und anderen hefeähnlichen Pilzen. Butschek Gustav). Пат. ФРГ 926662, 21.04.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8522 (нем.)]

Дрожжи или грибы, в частности плесени (*Oidium lactis*, *Fusarium*), обрабатывают при нагревании до 95—100° водн. р-ром NaOH, целесообразно при pH 9—10. Массу (в соответственном случае после охлаждения) подкисляют до pH 4,5, после чего отделяют остатки клеток и выпавшие при подкислении в-ва. Прозрачный р-р (в соответственном случае после добавления консервантов и стерилизации) может быть использован как таковой или превращен в концентрат или сухой препарат. В. Гурни

См. также: Общие вопросы: пищевая ценность 5557Бх; применение излучений 4537Бх; определение витаминов 4763Бх, красителей 15966; химические добавки 5518Бх. Зерно: сушка пшеницы 5558Бх; исследование клейковины пшеницы 5560Бх; хранение зерна 5564Бх; хим. состав маниока 5575БХ; обогащение риса 5564Бх. Мука: измерение активности α-и β-амилазы пшеничной муки 5559Бх. Хлебопечение, обогащение хлеба 5561Бх. Плоды и овощи: питательная ценность 5080Бх, 5092Бх, 5514Бх, 5515Бх, 5574Бх; хранение 5094Бх, 5576Бх, 5577Бх. Молоко и молочные продукты: витамины в йогурте 5572Бх; исследование масла 17493Бх. Мясо: созревание 5581Бх. Вкусовые продукты: определение кофеина в чае и кофе 15957; содержание никотина в табаке 5066Бх; определение алкалоидов в табаке 15955. Упаковка: пропитка инсектицидами 16174.

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

17801. Конгресс химиков кожевенной промышленности в 1956 г. в Вене. — (Az 1956. évi bécsi börvegyész kongresszus.—), Bör-és cipötechn., 1956, **6**, № 4, 97 (венг.)

17802. Снятие шкур без подрезей с крупных животных. Церингер (Schlittfreies Abhäuten von Großtieren. Ein Beitrag zur Rationalisierung des Schlachtbetriebes in Schlachthöfen, Fleischwarenfabriken und im Fleischerhandwerk. Zäringer Karl), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 6, 323—325 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводится описание дискового прибора новой конструкции для съемки шкур с крупного рогатого скота. Указаны его преимущества: быстрое снятие шкур без подрезей и прорезей, удобство и легкость пользования. А. Емельянов

17803. О переработке свиных шкур. Гладник (Über die Verarbeitung von Schweinshäuten. Hladnik M.), Leder, 1956, **7**, № 3, 57—60 (нем.; рез. (англ., франц., исп.)

Описывается переработка свиных шкур в Югославии. Обсуждаются особенности переработки этого вида кожевенного сырья. И. Этингоф

17804. Проблема воды в кожевенном производстве. Рисс (Le probleme de l'eau dans la fabrication du cuir. Riess), Rav. techn. inds cuir, 1956, **48**, № 3, 53—54, 56—57 (франц.)

При применении жесткой воды в кожевенном произ-ве лицевая поверхность голья после золения делается шероховатой вследствие выделения кристаллов $CaCO_3$. Обсуждается механизм этого процесса и методы умягчения воды полифосфатами для предупреждения образования нерастворимого $CaCO_3$. И. Этингоф

17805. Меламиноформальдегидное дубление. Мамедов М. А. (合成樹脂鞣革·馬緜多夫 M. A.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 7, 379 (кит.)

Перевод См. РЖХим, 1956, 14828

17806. Новое в технологии крашения кожи. Керк (New processes in leather coloring Kirk J. Stanley), Leather Manufact., 1956, **73**, № 3, 43—45 (англ.)

Качество кож из овчин в последнее время значительно повысилось в результате применения новых красителей, повышающих водо-и светостойкость и устойчивость к действию р-рителей, применяемых при хим. чистке (прямых и кислотных красителей, содержащих хром или медь, а также сернистых, кубовых и азокрасителей). И. Этингоф

17807. Крашение и отделка кожи велюр из опойка в черный и серый цвет красителями польского производства. Турский, Кайзер, Гживинский, Хрусцик, Добош (Barwienie i wykańczanie cielęcych welurów czarnych i szarych barwnikami krajowymi. Turski J. S., Kaiser M., Grzywiński W., Chróścik Z., Dobosz R.), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 12, Biul. lab. kolorystyczn. 1—4 (польск.)

Опровергается мнение, что выработка черного и серого велюра из опойка в Польше с применением отечественных красителей невозможна. Хорошего качества велюр из опойка можно получить при коротком обостренном золении, интенсивном мягчении, слабом пикелевании, дублении с введением в кожу не менее 5% Cr_2O_3 и дальнейшем додубливании хром-алюминиевыми солями. При произ-ве черного велюра хорошие результаты дает полное хром-алюминиевое додубливание кож. В качестве потрав рекомендуется применение ферригана, бихромата и медного купороса. Существенной особенностью произ-ва черного велюра является применение смеси красителей, что способствует прокрасу кожи без расхода больших кол-в некаля С, аммиачной воды, кампеша. Снижение кол-ва средств, облегчающих проникновение красителей в кожу, благоприятно отражается на углублении черного цвета. Излишние кол-ва кампеша снижают предел прочности кожи при растяжении. Черный цвет велюра после шлифования углубляется опрыскиванием кожи р-рами основных красителей с прибавлением спирта, глицерина и желатины. Прочность окрашивания велюра в черный цвет пока еще недостаточна. М. Люксембург

17808. Крашение кожи велюр. Алабуветт, Руане (La teinture des peausseries velours. Alabouvette Charles, Rouanet Charles), Bull. Assoc, franc. chimistes inds. cuir, 1955, **17**, № 11, 206—218 (франц.)

Внешний вид велюра, глубина и интенсивность его окраски зависят не только от крашения, но и от обработки кожи перед крашением. В отмочно-зольных операциях освобождается максим. кол-во активных групп, способных связываться с хромом, и удаляются естественные жировые в-ва шкуры. Дубление определяет внешний вид велюра, его наполненность, бархатистость и сказывается на результатах крашения, так как сродство красителей к коже зависит от характера связи соединений хрома с коллагеном. Жирование рекомендуется производить яичным желтком и лецитинами, так как применение анионных эмульгаторов снижает кол-во красителя, связывающегося с кожей. Кислотные и хромирующиеся красители обладают хорошей проникающей и плохой кроющей способностью. Металлосодержащие красители (типа лаков) применяют для получения окрасок светлых тонов с хорошей устойчивостью к свету и воде. Прямые красители обладают высоким сродством к хромовой коже и низкой проникающей способностью. Спец. красители для велюра хорошо проникают сквозь всю толщу хромовой кожи и имеют высокую кроющую способность. При применении этих красителей достигается ровная окраска, интенсивность и живость оттенков. Полученная окраска не светлеет при шлифовании кожи. Е. Лившиц

17809. Свойства красителей для кожи. Отто (Sur les propriétés fondamentales des matières colorantes. Otto Gerhard), Rev. techn. inds. cuir, 1953, **45**, № 3, 41—49 (франц.)

17810. Отделка кожи. Шнейдер (La rifinitura del cuoio. Schneider P.), Ind. vernice, 1955, **9**, № 8, 211—214 (итал.)

Обзор по вопросу о покрывном крашении кожи за 1920—1945 гг. И. Рез

17811. Сушка кожи в наклеенном состоянии. Часть I. Соммер (Paste drying of leather. Part I. Sommer J), Australas. Leather Trades Rev., 1956, **52**, № 5, 12, 15 (англ.)

Описан метод сушки кож, наклеенных на стеклянные или эмалированные пластины, преимущества и недостатки этого метода, а также пути устранения последних. Кожа, высушенная в наклеенном состоянии, имеет гладкий и прочный (неломкий) лицевой слой. Выход кожи по площади увеличивается. Однако кожа после сушки становится более тонкой и менее полной. Для устранения или уменьшения этих недостатков рекомендуют проводить короткую обостренную золку, хромовое дубление при бо́льшей основности, с бо̀льшим кол-вом соединений хрома и с применением маскирующих средств, напр. фталата; нейтр-цию следует проводить постепенно. Можно также применять додубливание растительными таннидами, при жировании вводить на 25% жира больше, чем обычно. И. Этингоф

17812. Физические свойства кожи, жированной и обезжиренной растворителями. Маттеи, Родди (Physical properties of fatliquored and of solvent extracted leathers. Mattei Victor, Roddy William T.), J. Amer Leather Chemists'Assoc., 1956, **51**, № 2, 67—77, discuss. 77—78 (англ.)

Проведены опыты по установлению влияния жирования на физ. свойства кожи. Сопоставлены физ. свойства жированной кожи со свойствами кожи, обезжиренной р-рителями. В результате статистич. обработки цифрового материала физ.-мех. испытания, проведенные для определения изменений кожи при жировании, могут быть разделены на 3 группы: наиболее удовлетворительные, удовлетворительные и наименее удовлетворительные. К первой группе относятся характеристики упругого удлинения (гистерезис) и твердости. Удовлетворительные результаты получаются для по-

казателей прочности на продавливание, прочности на прорыв швом, прочности на прокол и удлинения при разрыве. Такие показатели как прочность на разрыв, сжатие и жесткость оказались наименее удовлетворительными. М. Люксембург

17813. Продолжительность срока службы мебельной кожи из спилка. III. Качия, Иннес, Миттон (The durability of upholstery leather from split hides III. Cachia G. P., Innes R. F., Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1954, **38**, № 3, 74—91 (англ.)

Изучалось защитное действие пирофосфатов и оксалатов Na и Ca и алюминиевых квасцов против разрушения кожи растительного дубления при выдерживании ее в газовой камере в атмосфере SO_2 при 40° и относительной влажности 72—77% в течение 6 недель. Опыты проводились на трех краснодубных кожах. Отбор проб из кож и обработка результатов производились по правилам математич. статистики. Каждая обработка проводилась в двух вариантах с добавочным введением соединений железа и без него. Пирофосфат Na полностью защищает кожу от действия к-ты, хотя содержание последней в коже повышается. Пирофосфат Ca неравномерно пропитывает кожу, но в тех слоях, которые пропитаны, он оказывает защитное действие. При введении в кожу соединений железа разрушение ее увеличивается, так как железо является катализатором окисления SO_2 в SO_3. Действие железа значительно замедляется присутствием в коже пирофосфата Na и Ca. Щавелевокислый Na также замедляет действие железа. Алюминиевые квасцы не предотвращают действие железа, но защищают кожу от действия к-ты. Часть II см. РЖХим, 1957, 14065. И. Этингоф

17814. Лабораторные и полевые испытания фунгицидов для кожи. Даль, Каплан (Laboratory and field exposure studies of leather fungicides. Dahl Sverre, Kaplan Arthur M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc,. 1956, **51**, № 3, 118—136 (англ.)

Изучались методы предохранения кожи военного назначения от разрушения плесенью в условиях жаркого и влажного климата. Исследовалась эффективность фунгицидов на неотделанной подошвенной коже растительного дубления в условиях применительно к полевым. Установлено, что кроме 4-нитрофенола, принятого в качестве стандартного фунгицида, 2-хлор-4-нитрофенол, 4-тиоцианфенол и *бис*-(4-нитрофенил)-карбонат в конц-ии, не превышающей 0,6% предохраняют шкуры от роста плесени в тропич. условиях джунглей. Лучше всего предохраняет от роста плесени 2-хлор-4-нитрофенол и хуже всего — *бис*-(4-нитрофенил)-карбонат. N-(трихлорметилтио)-тетрагидрофталимид и тетрахлоргидрохинон в конц-ии 0,6% предохраняют лишь в некоторых случаях и не являются надежными фунгицидами для кожи. 2-Фенилфенол и 4-хлор-*м*-ксиленол неэффективны даже в повышенных конц-иях. М. Люксембург

17815. Положение в промышленности мездрового и костяного клеев. Хинтервальднер (Die Situation in der Haut-und Knochenleimindustrie. Hinterwaldner Rudolf), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 9, 247—248 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается современное положение в пром-сти мездрового и костяного клеев в ФРГ в связи с вытеснением животных клеев синтетическими. И. Этингоф

17816. Животные клеи в деревообрабатывающей промышленности. Тат (Animal glues in woodworking. Tut Richard Jr), Furnit. Manufacturer, 1956, **77**, № 2, 18—21 (англ.)

Описаны свойства животных клеев применительно к их использованию для склеивания дерева, влияние этих свойств и условий применения клея на качество склеек. Применение в-в, понижающих скорость желатинизации (тиомочевина). И. Этингоф

17817. Термическая обработка клейдающих отходов кожсырья. Бычихин, Лачияк, Немец (Tepelné opracování klihovky. Byčichin Alexej, Lačňák Jaroslav, Němec Bořivoj), Kožařství, 1956, **6**, № 3, 50—52 (чеш.)

Тепловая обработка мездры перед ее золением изменяет технологич. процесс выработки желатины. Этот метод значительно ускоряет разварку мездры и уменьшает производственные площади. Однако он требует также значительно более совершенной механизации произ-ва. Измельченная до определенной степени мездра подается элеватором на строго определенный промежуток времени в горячую воду, а оттуда в зольники с регулируемой т-рой. Главная трудность —не перезолить мездру, что может привести ее в негодность. Большое значение для качества желатины имеет степень измельчения сырья. Этот метод нельзя пока рекомендовать для выработки фотожелатины, которая не должна содержать жир. М. Люксембург

17818. Консервирующее действие некоторых веществ на желатину. Шаха (Konservační účinek některých látek na želatinu. Šácha Fr.), Chem. průmysl., 1955, **5**, № 8, 352 (чеш.)

Исследовано подавление роста микробов *Coli-aerogenes* на 10%-ных р-рах желатины различными консервирующими в-вами (β-нафтол, пентахлорфенол, умидол С, амикрозол, айатин и мерфен). Все эти в-ва пригодны для консервирования технич. и фотографич. желатины. Наилучшие результаты дает айатин, а в тех случаях, где допустимы следы Hg, также мерфен; оба эти препарата эффективны в конц-ии 0,01%, тогда как остальные — в конц-ии 0,1%. З. Бобырь

17819 К. Изучение кожевенного сырья. Байер (Poznavanje sirovih koža. Bayer Zlatko. Zagreb, Inž. bior kožarske, obućarske i gumarske ind., 1955, 468 str., il.) (сербо-хорв.)

17820 Д. Применение производных сульфонафтеновых кислот в процессе производства кож. Курайтис С. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти., М., 1956

17821 П. Способ производства кожи. Мейстер (Verfahren zur Herstellung von Leder. Meister Martin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927045, 28.04.55

Предложены способы: 1) дубления кожи полиокситрифенилметанами (I), содержащими не менее трех OH-групп в молекуле в водн. или спиртовых р-рах и 2) поверхностного крашения и додубливания готовой кожи I в водн., водно-спиртовых или спиртовых р-рах, в слабощел. среде, иногда совместно с солями металлов и слабыми щелочами. I синтезируют из фенола, резорцина, пирокатехина или пирогаллола с трихлоруксусной к-той и добавками безводн. $ZnCl_2$ и оксалилхлорида. Полученный дубитель имеет высокую доброкачественность (67,3 до 84,7). Пример: сплав 110 *г* пирокатехина, 55 *г* трихлоруксусной к-ты и 22 *г* безводн. $ZnCl_2$ нагревают (до начала выделения газов) до 140° и затем выдерживают 3 часа при 140—150°. Летучие составные части удаляют под вакуумом. После охлаждения разбавляют красный плав небольшим кол-вом воды. Полученные р-ры могут быть применены для дубления (или поверхностного крашения и дубления лицевого слоя для лаковой кожи) путем нанесения щеткой в виде разб. р-ров с добавкой сильно разб. щелочей в некоторых случаях с солями тяжелых металлов (соли железа, хрома, меди или алюминия).

Путем экстракции разб. р-ров метилацетатом можно отделить дубитель от $ZnCl_2$. Аналитич. показатели р-ра, полученного экстракцией метилацетатом: кон-ция 58,7%, содержание дубящих 49,8%, доброкачественность 84,7; pH 3. Аналогичные продукты можно получить из пирокатехина, CCl_4 и муравьиной или щавелевой к-ты. П. Френкель

17822 П. Способ производства кожи (Procédé de fabrication de cuir) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1102501, 24.10.54 [Rev. techn. inds cuir, 1956, 48, № 2, 47 (франц.)]

Для додубливания кож применяют смесь катионных дубителей и многоядерных катионных, растворимых в воде (по крайней мере в виде солей) продуктов конденсации, которые осаждают желатину, но не являются самостоятельными дубителями. Эти продукты получают конденсацией одноатомных фенолов или смесей, содержащих одноатомные фенолы (или продуктов их конденсации), с первичными или вторичными аминами и соединениями, содержащими карбонильную группу, напр., формальдегидом. Они содержат в молекуле ~1 основной атом N на 1 фенольный гидроксил. Применяют продукты конденсации с pH 3—4,5. Наиболее распространенные закрепители таннидов, хлоргидрат анилина и гексаметилентетрамин, при их применении в кол-ве 20%, повышают толщину кож на 6%. Такое же кол-во катионного фенольного продукта конденсации повышает толщину кожи на 20—25%. Вторым преимуществом применения указанных конденсатов является возможность их нейтр-ции в конце обработки до изоэлектрич. точки (pH 5—7), что позволяет достигать полного истощения дубящей ванны. И. Этингоф

17823 П. Метод снижения содержания солей и поддержания pH в дубильных растворах. (Process for reducing the salt content and adjusting pH in tanning solutions) [Aktieselskabet Toten Cellulosefabrik]. Англ. пат. 739312, 26.10.55

Уменьшение содержания солей и поддержание pH в дубильных р-рах во время дубления осуществляется пропусканием части р-ра через кислый катионообменник и возвращением ее в основной р-р. Процесс осуществляется непрерывно или периодически. Часть р-ра, пропускаемую через обменник, можно подогревать до 60—90°. На пути циркуляции р-ра можно установить осадочную камеру. Метод может быть применен для сульфитцеллюлозных экстрактов. И. Этингоф

17824 П. Отложение полимеров в коже. Херонис (Deposition of polymers into leather. Cheronis Nicholas D.) Пат. США, 2721145, 18. 10. 55

Предложен метод импрегнирования кожи эластомерным материалом для повышения её водостойкости без значительного снижения паропроницаемости. Доводят pH дубленой кожи до 3—5,5, вводят в нее несколько процентов сульфированного животного или растительного жира, промывают водой, дают жидкости стечь, прокатывают в мокром состоянии и оставляют лежать 24 часа, затем вращают в барабане с подогретой эмульсией, содержащей 2—5% полимера (эластомера), 90—95% воды, 3—5% летучего несмешивающегося с водой неполярного органического р-рителя, 0—1,5% пластификатора и 0,4—0,7% эмульгатора. Эмульсия должна содержать 2—5% сухих в-в и иметь pH 6,5—8,5. Обработку в барабане производят до истощения эмульсии. Импрегнированную кожу высушивают. И. Этингоф

17825 П. Метод наполнения кожи. Келли, Шарпхаус (Process for the filling of leather. Kelly Denis B., Sharphouse John H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 517840, 25.10.55

Кожу наполняют водн. дисперсией политена до или после дубления, напр., кожу после дубления обрабатывают 30%-ной водн. дисперсией политена. И. Этингоф

17826 П. Метод освежения мехов. Юнгбауэр (Auffrischen von Pelzen. Jungbauer Josef Helmut). Пат. ФРГ 937434, 5.01.56

Для восстановления блеска мехов рекомендуется наносить на их поверхность (опрыскиванием, щеткой или погружением) смесь следующего состава: H_2O_2 1 *мл*, HCOOH 3 *мл*, глицерина 1 *мл*, CH_2O 80 *мл*, метилового спирта 15 *мл* дистилл. воды 1 *л*. И. Этингоф

17827 П. Способ получения синтетических дубителей. Шультейс, Дельфс (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Gerbstoffen. Schultheis Heinz, Delfs Detlef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 930448, 18.07.55

Доп. к пат. 927331 (РЖХим., 1957, 10528). При получении синтетич. дубителей из сульфокислот ароматич. углеводородов, алифатич. альдегидов и *о*-хлорзамещ. фенолов, предложено, кроме последних, применять для конденсации другие замещ. фенолы, реакционная способность которых по отношению к альдегидам ниже, чем у чистого фенола, напр., *п*-хлорфенол, нитрофенол, 3-хлор-4-нитрофенол, β-нафтол, ксиленолы, метиловый эфир салициловой к-ты. Замещ. фенолы растворяют в *о*-хлорфеноле в эквивалентных кол-вах (за исключением β-нафтола, который должен применяться в меньших кол-вах) или непосредствено добавляют в сульфомассу. Полученные дубители отличаются высокой доброкачественностью (76—88 по фильтрационному методу), хорошими диспергирующими свойствами и дают при дублении кожу хорошего наполнения и светлого тона. Пример: 130 *г* нафталина сульфируют 130 *г* моногидрата H_2SO_4 при т-ре 160°. В готовую сульфомассу при т-ре 95° прибавляют при перемешивании в течение 1 часа одновременно по каплям (из капельных воронок) 87,5 *г* 30%-ного CH_2O и смесь, содержащую 45 *г* *о*-хлорфенола и 21 *г* *п*-нитрофенола. Скорости добавления компонентов регулируют так, что 4—6 *г* CH_2O приливают после добавления хлорфенола. После перемешивания в течение 1 часа при той же т-ре нейтрализуют кислый конденсат при т-ре 85° 25%-ной аммиачной водой и затем получают необходимое значение pH добавлением уксусной или муравьиной к-ты. П. Френкель

17828 П. Способ получения светоустойчивого, дающего белую кожу дубителя в твердой компактной форме. Рейхнер, Аш, Груневальд (Verfahren zur Herstellung weißgerbender, lichtechter Gerbstoffe in fester kompakter Form. Reichner Karl, Asch Werner, Grunewald Hanns-Joachim) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 934188, 13.10.55

Светоустойчивый, дающий белую кожу дубитель получают в твердой компактной форме из продуктов конденсации диоксидиарилсульфонов и арил- или арилалкилсульфокислот и CH_2O путем высаливания сульфатами или хлоридами щел. металлов или аммония с последующим получением однородной смеси расплавленного высоленного продукта с подщелоченным сульфатом или хлоридом алюминия. К соли алюминия добавляют Na- или K- соли органич. к-т (муравьиной, уксусной, пропионовой, щавелевой, молочной, винной и др.). Продукт получают в твердой форме с pH ~4 с содержанием 50% и более таннидов. Пример: к 218 вес. ч. сырой сильнокислой (H_2SO_4) конденсационной смеси нафталинсульфокислоты, 4,4-диоксидифенилсульфона и CH_2O добавляют 360 объемн. ч. насыщенного на холоду р-ра NaCl и поддерживают т-ру на таком уровне, при котором высоленная Na-соль дубителя остается в жидком состоянии. Синтан механически отделяют от маточного р-ра и добавляют (в вес. ч.) 6,7 кристаллич. оксалата натрия, 6,7 ацетата натрия и 21,8 кристалл. сульфата алюминия (в открытом сосуде с мешалкой),

выпаривают воду и после этого добавляют еще 13,3 кристаллич. ацетата натрия. Выпаривание ведут до тех пор, пока проба после охлаждения затвердевает. Сплав выливают в формы и после отверждения измельчают. Аналитич. показатели: содержание дубящих — 55%, значение pH 3,5—4,5. Продукт сохраняет свою форму, не разжижаясь в атмосфере с влажностью 80% при 30—40°. Для получения конденсационной смеси 51 вес. ч. нафталина сульфируют 56 вес. ч. моногидрата H_2SO_4 и выдерживают 2 часа при 120—125°. После разбавления 40 вес. ч. воды и добавления 44 вес. ч. 4,4-диоксидифенилсульфона и 28 вес. ч. 30%-ного CH_2O смесь конденсируют при 90—100°:. П. Френкель

17829 П. Производные белков и процесс их получения. Швандер (Protein derivatives and process of preparing them. Schwander Hans Rudolph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719146, 27.09.55

Предложена модифицированная желатина, содержащая в качестве основных заместителей незамещ. уреидные группы. О. Матвеева

17830 П. Способ выделения белков из белоксодержащего материала (Verfahren zur Gewinnung von Proteinen aus proteinhaltigem material) [Aktiebolaget Separator, Imperial Chemical Industries, Ltd]. Швейц. пат. 298839, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4790—4971 (нем.)]

Содержащиеся в исходном материале (земляные орехи, соевые бобы) белки растворяют, хотя бы частично, обрабатывая материал р-рами щелочей или к-т. Отделяют нерастворимый остаток, а из жидкости осаждают белки, напр. H_2SO_4. Образовавшуюся взвесь осажденных белков концентрируют в центрифуге. Отделяют шлам, разбавляют его водой и снова центрифугируют. Оставшуюся жидкость используют снова для растворения белков. И. Этингоф

См. также: Изучение коллагеновых волокон 4642Бх. Теория дубления 15624. Методы исслед. 15876, 16877. Очистка сточных вод 16538. Защита от коррозии 17855

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

17831 Использование глины для упрочнения и придания водонепроницаемости конструкциям. Стэнкулеску (Argilizarea utilisată ca metodă de consolidare şi impermeabilizare a construcţiilor. Stanculescu I.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, 7, № 3, 133—140 (рум.; рез. русс., нем.)

Изложены теоретич. основы метода, применяемого для укрепления, уплотнения и придания водонепроницаемости грунтам с помощью использования ионообменных глиняных добавок. Описан случай использования данного метода для предотвращения осадки сооружений, расположенных на соляном массиве. Осадка в данном случае обусловилась растворением соли потоком пресной воды. Я. Матлис

17832. Синтез синего ультрамарина на базе анжерских глин. Болдырев В. В., Тр. Томского ун-та, 1954, 126, 70—72

Из каолинов Яйского и Анжеро-Судженского месторождений приготовляют шихту состава (в %): каолин 34,5—40, сода 35—38, сера 17,5—24, уголь 3,5—7,5 и 5—7% буры (от веса шихты) получают синий ультрамарин содовым методом. Перед приготовлением шихты каолин прокаливают 3—4 часа при 500°, так как избыток воды, содержащейся в каолине, мешает образованию ультрамарина. Н. Ширяева

17833 П. Способ получения веществ для улучшения почв. Фарбер (Process for preparing soil improvement materials. Farber Eduard) [Timber Engineering Co.]. Пат. США 2735756, 21.02. 56

При получении в-в, улучшающих структуру почвы нагреванием размельченной древесины с к-тами согласно пат. США 2574027 от 6. 11. 51. предлагается обрызгивать горячий продукт при 130—270° водой или водн. р-рами. При испарении воды улучшаются свойства продукта; оставшаяся после охлаждения 10—20%-ная влажность облегчает обращение с ним, уменьшает образование пыли. При обрызгивании в продукт могут быть внесены удобрения, микроэлементы, щел. в-ва для нейтр-ции кислотности почв и других в-в. При внесении в почву 50 *т/га* полученного продукта он сохраняет эффективность в течение нескольких лет; внесение 6,25 *т/га* улучшает структуру почвы на один сезон. Оптимальный размер частиц продукта 5÷40 меш. И. Слоним

17834 П. Фотоэлемент, состоящий из слоя полупроводника, помещенного между двумя электродами (Selbststromliefernde Fotozelle, bestehend aus einer zwischen zwei Elektroden angeordneten Halbleiterschicht [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 915718, 26.07. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7288 (нем.)]

Помещенный между 2 электродами слой полупроводника, состоящий, напр., из Se или Te, контактная поверхность которого обладает униполярной проводимостью по крайней мере с одним электродом, получают добавлением к Se или Te щел. металлов, особенно Na и Li или их соединений, в частности галогенидов, сульфидов или теллуридов. И. Лосева

17835 П. Способ придания электропроводности пленкам двуокиси титана. Коллер (Method of rendering titanium dioxide films electrically conductive. Koller Lewis R.) [General Electric Co.]. Пат. США 2717844, 13.09.55

Пленку TiO_2 покрывают слоем тонко измельченного Zn и нагревают при 550—600° в неокислительной атмосфере. Л. Херсонская

17836 П. Способ получения слоистых электросопротивлений (Verfahren zur Herstellung von elektrischen Schichtwiderständen) [Siemens & Halske A.-G.]. Швейц. пат. 297148, 17.05.54. (Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6359 (нем.)]

На шероховатую поверхность электроизоляционного материала осаждают металлич. слой (гальванич. путем на промежуточный углеродный слой, полученный заранее термич. разложением газообразного углеводородного соединения), на который затем при т-ре ~1000° из газообразного углеводородного соединения отлагается слой углерода. И. Лосева

17837 П. Отложение на поверхности плотно прилегающих слоев порошкообразного материала посредством процесса осаждения. Кларк, Уэлш (Deposition of adherent layers of powdered material on surfaces by a settling process. Clarke A. B., Welch E. E.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 739371, 26.10.55

Патентуется метод образования на поверхности (напр. на стеклянной поверхности катодно-лучевой трубки (КЛТ)) плотно прилегающего слоя из одного или нескольких порошков (П), которые могут быть люминесцентными и нерастворимы или мало растворимы в воде. П с размерами частиц 5—30μ осаждают на поверхность из суспензии 10—100 *г/л* (лучше 30—40) в водн. р-ре силиката (С), затем нагревают слой П и оставшуюся жидкость до 50—90° в течение ≤1 часа; жидкость удаляют, когда слой П достаточно хорошо пристанет к поверхности. П может состоять из ZnS- и (или) ZnCdS-люминесцентного материала, активированного Ag. В качестве С используют K-соль, содержа-

щую 3—4 моля SiO_2 на 1 моль K_2O. Р-р С может содержать электролиты (напр., 0,1 *M* Na_2SO_4). Нагревание осуществляется медленно путем облучения одной или несколькими ИК-лампами. Слой жидкости над покрываемой поверхностью ~51 *мм* (при использовании жидкости, содержащей С и отдельно приготовленную конц. суспензию II в воде или р-ре С, распределенную затем по поверхности этой жидкости). Можно наносить двойные и тройные покрытия. При покрытии КЛТоболочку моют 6%-ной HF, ополаскивают горячей водой, затем 10%-ным NaOH, горячей водой, наконец, дистилл. или деминерализованной водой комнатной т-ры. На слой люминофора можно нанести Al-покрытие. В. Шацкий

17838 П. **Огнестойкие и гидрофобные составы и предметы, обрабатываемые ими. Аронс, Вильсон** (Flame retardant, water repellent compositions and articles treated therewith. Aarons Ralph, Wilson Douglas) [E. I. qu Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2723212, 8.11.55

Патентуются составы, содержащие (вес. ч): сульфамата NH_4 100, дициандиамида 5—20, H_3BO_3 5—30, комплексного соединения Вернеровского типа (в котором центральный атом Cr 3-валентный координативно связан через ациклич. соединение, имеющее ≥10 С-атомов с СООН-группой) 0,3—1,8 (в расчете на Cr) и воду. Г. Рабинович

17839 П. **Восковые покрытия.** (Encaustique) [Union Chimique Belge, Soc. An.]. Швейц. пат. 300951, 1.11.54. [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7112 (нем.)]

Средство для покрытия и полировки мебели, автомашин и т. д. состоит из жидкой или пастообразной дисперсии воска с 1—7% органич. ортосиликата, имеющего по крайней мере один алифатич. остаток с 6—14 С-атомами в прямой или ответвленной цепи (или ароматический остаток). Примеры: тетрагексил-, тетрагептил-, тетраоктил-, тетранонил-, тетрадецил-, тетраундецил- или тетрадодецилортосиликат, диоктилдифенил-, диоктилдикрезил- или диоктифенилкрезилортосиликат, динонилдифенил-, динонилдикрезил-, динонилфенилкрезил-, динонилдиэтил-, динонилдиизопропил-, динонилдиоктил- или дидодецилдикрезилортосиликат. Такой добавкой достигается эффект, аналогичный добавке силикатов. И. Лосева

17840 П. **Улучшение качества применяемой для разделения материалов тяжелой жидкости, получаемой из пиритного огарка в производстве серной кислоты. Суэцугу** Япон. пат. 5351, 26.08.54 (硫酸燒滓重液に關する改良.末次猛), [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14234 (англ.)]

К суспензии пиритного огарка добавляют измельченный известняк до pH 7, затем $Ca(OH)_2$ до pH 8; получают некорродирующую жидкость уд. в. 1,5—1,8, которую можно применять в качестве тяжелой среды для гравиметрич. разделения руд, угля и т. п. Г. Рабинович

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

17841. **Коррозия. Эльсет** (Korrosjon. Elset B. S.), Tekn. ukeblad, 1954, **101**, № 35, 765—767 (норв).

Вопросы коррозии и защиты в самолетостроении. М. Мельникова

17842. **Коррозия металлических частей автотранспорта. Лукеча** (Korose kovových dílů silničních motorových vozidel. Lukeča Pavel), Doprava, 1956, A4, № 7—8, 227—228 (чеш.)

17843. **Коррозия металлов** — (La corrosion des métaux.—), Trav. publiès bâtim. ind., 1956, № 337, 4—17 (франц.)

Обзор по вопросам коррозии металлов и защиты от нее. Особое внимание уделено нержавеющим сталям. Объяснено значение легирующих элементов, входящих в состав нержавеющих сталей. Описаны межкристаллитная, точечная, местная коррозия и коррозия под напряжением. Подробно охарактеризованы нержавеющие стали аустенитного типа: хим. состав, механич. свойства и коррозионная стойкость. Т. Шалаева

17844. **Коррозия свинцовых покрытий подземных кабелей под влиянием воды, попадающей через сточные люки. Ямагути, Миямото, Кусама, Симосаки** (人孔溜水による鉛被の腐蝕. 山口好忠, 宮本秀雄, 草間基, 下崎恒夫), 通研月報, Цукэн гэппо, Monthly J. Electr. Commun. Lab., 1956, 9, № 4, 142—150 (япон.)

17845. **Замечания по статье Чилтон и Эванс: «Коррозионная стойкость сварочного железа». Сакс. Ответ авторов** (Correspondence on the paper by Chilton J. P., Evans U. R. «The corrosion resistance of wrought iron». Sachs K. Authors reply), J. Iron and Steel Inst., 1956, **182**, № 3, 305—306 (англ.)

Разбирается вопрос о механизме образования в сварочном железе коррозионностойких зон. К РЖХим, 1956, 67266. И. Левин

17846. **Математическое исследование гальванической коррозии I. Электроды, расположенные в одной плоскости, с незначительной поляризацией. Уэйбер** (Mathematical studies on galvanic corrosion. I. Coplanar electrodes with negligible polarization. Waber J. T.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 6, 271—276 (англ.)

Приводится теоретич. решение проблемы распределения потенциала в коррозионном р-ре, исходя из принятых условий: симметрич. расположение в одной плоскости чередующихся между собой катодов (К) и анодов (А) в виде параллельных полос бесконечной длины и одинаковой ширины и полное отсутствие поляризации. При данной геометрии коррозионной ячейки задача приводится к расчету потенциала $P(x, y,)$ (x — направление в плоскости электродов (Э), перпендикулярное границе между К и А, y — нормаль к этой плоскости). Пользуясь ур-нием Лапласа и учитывая краевые условия:

$$\lim P(x, y)_{y\to\infty} = \text{const}, \quad \left.\frac{\partial P}{\partial x}\right|_{x=0} = \left.\frac{\partial P}{\partial x}\right|_{x=c} = 0, \quad P_{(x,0)} = \begin{cases} E_a & \text{при } 0 \leqslant x \leqslant a \\ 0 & \text{при } a \leqslant x \leqslant c \end{cases} \quad \ldots (1)$$

(E_a — потенциал А относительно К; c — абсцисса края A, с серединой которой совмещено начало координат; a — абсцисса края К), автор дает общее решение в виде

$$P(x, y) = (E_a \cdot a / c) + (2E_a / c) \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-n(\pi / c) y] \sin[n(\pi / c) a] / n \cdot \cos[n(\pi / c) x] \qquad (2)$$

Из (2) в частном случае у-ния следует:

$$P(x, \infty) = (E_a a / c) \ldots \qquad (3)$$

выражение потенциала гальванопары по отношению к

бесконечно удаленному Э сравнения. Величина этого потенциала зависит от соотношения площади А и К. Локальная плотность анодного тока $\tau(\xi)$ в произвольной точке x, о поверхности А, соответствующая скорости коррозии в этой точке, может быть получена дифференцированием (2) по y для значения $y = 0$. После введения новых переменных $\xi = hx = (\pi x / c)$, $\eta = hy = (\pi y / c)$ и замены $ha = (\pi a / c) = \alpha$, для $\tau(\xi)$ дается:

$$\tau(\xi) = -(kM)/(F \cdot v) = R_0 E_a \sum_{n=1}^{\infty} \sin(n\alpha)\cos(n\xi), \ldots \quad (4),$$

где R_0 — константа, зависящая от свойств анодного металла, для которого M — атомный вес, v — валентность. При $\eta \to 0$ ряд (4) не обладает сходимостью, поэтому автор дает второй независимый путь расчета $P(x, y)$ на основании метода конформного отображения, прилагая его к случаю перехода от системы Э в одной плоскости к более простому случаю двух противостоящих друг другу Э с хорошо известным расположением из потенциальных линий. Выведенные ур-ния для $P(x, y)$ использованы автором для колич. расчета и построения пространственных моделей потенциального поля при трех различных значениях α-$\pi/2$, $\pi/4$ и $\pi/8$, что отвечает соотношению между А и К, равному 1:1, 1:4, 1:8. Сокращение поверхности А приводит к уменьшению анодной части потенциального поля, отделяющегося от катодной части изопотенциальной линией $P = (E_a/2)$. Этот результат сопоставлен с аналогичным выводом, вытекающим из эксперим. работ Даниель-Бека (Ж. физ. химии, 1944, **18**, 250) и Копсона (Côpson H. R., Trans. Electrochem. Soc., 1943, **84**, 71). В работе сделан расчет относительной скорости коррозии при разном соотношении между А и К и для разных точек поверхности А. При этом для большей общности результатов в виде меры скорости коррозии (плотности анодного тока) взята безразмерная величина: $\tau(\xi)/E_a R_0 = \tau(x)/E_a R_0 h = (c/2E_a)(\partial P/\partial y)|_{y\to 0}$. Л. Шаталов

17847. Окисление и коррозия при средних и низких температурах. Х а у ф ф е (Oxydations-und Korrosionsvorgänge bei mittleren und niedrigen Temperaturen. H a u f f e K a r l), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 3, 117—129, Diskuss. 129—130 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается механизм коррозии металлов при средних и низких т-рах. Указывается, что если окисление металлов при высоких т-рах объясняется самодиффузией металлич. ионов и электронов через «свободные» места кристаллич. решетки окисной пленки, то процесс, протекающий при низких и средних т-рах, оказывается значительно сложнее. Вместо параболич. зависимости роста окисной пленки со временем при высокой т-ре кинетич. кривые в указанных условиях меняются, приобретая куб. логарифмич. или обратно логарифмич. зависимости. Приводятся соответствующие ур-ния, а также теоретич. объяснения в связи с образованием при 50° тонких пленок цветов «побежалости» на металле, не имеющих места при высоких т-рах. М. Голомбик

17848. Влияние растворенных газов на точечную коррозию нержавеющих сталей. Б и г и (Influenza di gas disciolti sul pitting degli acciai inossidabili. B i g h i C.), Metallurgia ital., 1954, **46**, Suppl. al № 5, 42—43 (итал.)

17849. Избирательная коррозия дельта-феррита в литой нержавеющей стали. Б я л о с к и й (Selective corrosion of delta ferrite in cast stainless steel. B i a l o s k y J. M.), Corrosion, 1956, **12**, № 2, 15 (англ.)

Описывается случай местной коррозии (К) диспергатора, изготовленного из литой нержавеющей стали 18-8, при работе в смеси органич. жидкости и воды в процессе нейтр-ции кислотного катализатора р-ром NaOH и последующей промывки. Металлографич. анализом образцов, вырезанных из детали, установлено, что К имеет избирательный характер и поражает преимущественно δ-феррит. Образцы кованой стали в аналогичных условиях не обнаружили местной К. Для предотвращения К рекомендуется применять сталь с содержанием Ni на верхнем пределе для снижения кол-ва δ-феррита в стали. Н. Калинкина

17850. Местная коррозия в паровых котлах.— (Corrosion locale dans les chaudières à vapeur.—), Navires, ports et chant., 1956, **7**, № 73, 410—412 (франц.)

Описаны причины появления в паровых котлах трещин каустич. хрупкости, коррозионно-усталостных трещин и разрушений вследствие местного перегрева. Указаны общие методы защиты от коррозии путем повышения pH, изменения величины потенциала, а для борьбы с трещинами каустич. хрупкости — способы хим. обработки котловой воды. Т. Шалаева

17851. Защита цветных металлов красками, лаками и защитными покрытиями. П а н х ё й з е р (Schutz von NE-Metallen durch Farben, Lacke und Anstrichstoffe. P a n h ä u s e r K.), Metall, 1954, **8**, № 11—12, 469—470 (нем.)

17852. Коррозия и защита от нее. Ч о к а н (Korrózió ės felületvédelem. C s o k á n P á l), Gép, 1956, **8**, № 4, 145—148 (венг.)

Описаны методы нанесения защитных покрытий на металлич. поверхности (металлизация, анодирование, окраска) и метод коррозионного испытания. А. Фиошин

17853. Изменение цвета меди и латуни. М а т с с о н (Missfärgning på koppar och mässing. M a t t s s o n E i n a r), Metallen (Sver.), 1956, **12**, № 2, 10—28 (швед.)

Обзор по вопросам коррозии меди и латуни, сопровождаемой изменением цвета поверхности. Библ. 31 назв. К. Герцфельд

17854. Коррозионностойкий медный сплав для деталей паровозных котлов. С а й т о, О я м а, Й о с и н а р и (蒸氣機關車用耐食銅合金．齊藤稔男，大山一男，吉成穎尙)，鉄道業務研究資料, Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1955, **12**, № 15, 11—27 (япон.; рез. англ.)

В связи с применением сильнощел. антинакипинов для обработки питательной воды паровозных котлов участились коррозионные и эрозионные повреждения деталей, изготовленных из Cu-сплавов (запорный продувочный клапан, детали водяного инжектора, контрольные пробки и др.). Проведенные в лабор. и производственных условиях испытания показали, что наилучшие результаты получены с однофазной морской латунью, обладающей более высокой коррозионной стойкостью и большей твердостью, чем сплавы В. С. 1 или В. С. 3, применявшиеся ранее для изготовления контрольных пробок. Морская латунь несколько хуже поддается обработке. А. Мамет

17855. Проблема защиты от коррозии в кожевенной промышленности. Ш н е й д е р (Probleme des Schutzes gegen Korrosion in der Gebrerei. S c h n e i d e r P.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 4, 70—72 (нем.)

Рассмотрены вопросы, связанные с условиями защиты от коррозии оборудования в кожевенной пром-сти Швейцарии. Дана характеристика требований к защитным покрытиям с учетом всех стадий обработки кожи, в связи с чем покрытия разбиты на 4 группы по характеру агрессивной среды и предъявляемым требованиям. Описано применение в качестве грунтовок для железа и чугуна модифицированных с маслами этоксилиновых смол; эпикотных смол, комбинированных с суриком или цианамидом свинца; алкидных смол, модифицированных фенолом или стиролом. Указано на нецелесообразность применения хлоркаучука в качестве связующего и рекомендуются хлорсульфированный по-

лиэтилен, винилиденхлорид, хлорбутадиен, политетрафторэтилен и др. Пигменты не должны содержать компонентов, подвергаемых воздействию H_2S. В цехах обработки кожи водой рекомендуется применение для защиты оборудования алкидных смол, модифицированных с этоксилином или фенолом и пигментированных суриком или хроматом Zn, а также окраска циклокаучуком или алкидно-смоляной краской, модифицированной фенолом и этоксилином. Все малярные работы в этих цехах должны производиться после тщательной вентиляции для удаления NH_3 и H_2S и при снижении относительной влажности $<75\%$. В цехах дубления должны применяться краски, стойкие против плесени, напр., алкидные смолы или масляные краски, а также краски на основе циклокаучука. Я. Лапин

17856. Коррозия газовых сетей. Стенструп (Korrosion på gasvaerker. Steenstrup N. V.), Gasteknikeren, 1956, 45, № 10, 162—165 (дат.)

Газопроводы, проложенные вместе с паропроводами, местами сильно подвергались коррозии, особенно в эоценовой глине. Коррозия Pb-труб наблюдалась при прокладке по свежему строительному р-ру. Газовые счетчики, установленные на кухнях, подвергались коррозии вследствие конденсации паров. Поверхность колпака газгольдера после ее очистки от окислов имела цвет, характерный для $Fe(SCN)_3$. К. Герцфельд

17857. Коррозия и защита от коррозии стальных балок. Розенквист (Om korrosjon og korrosjonsbeskyttelse av stålpeler. Rosenqvist Ivan Th), Byggmästaren, 1955, **B34**, № 8, 185—190 (швед.)

17858. Коррозия конструкционных материалов сернокислотных заводов. Лоурисон, Хеппенстолл (Corrosion and construction problems of sulphuric acid plant. Lowrison G. C., Heppenstall F.), Corros. Technol., 1956, **3**, № 6, 174—180 (англ.)

Рассматриваются конструкционные материалы, применяющиеся в произ-ве H_2SO_4. Если сырьем является сера, то необходимо предотвратить возможность аккумулирования статич. электричества и скопления пыли; в случае применения отработанной газоочистной массы используется вращающаяся горизонтальная трубчатая печь с корпусом из малоуглеродистой стали, футерованной огнеупорным кирпичом, с барабаном, в котором происходит обжиг, из хромистой стали с 17% Cr. Если газ поступает при т-ре $\leqslant 500°$, то трубопроводы делаются сварные из малоуглеродистой стали. Если т-ра газа ниже точки росы, то применяется трубопровод из Pb. Корпус центробежного насоса, подающего воздух или сухой SO_2, чугунный. При влажном SO_2 применяется только центробежный тип насосов, с Pb-корпусом и крыльчаткой из гартблея (12% Sb). Электроды электрофильтра, работающие при т-ре $>500°$, предпочтительны из нержавеющей стали типа 18-8. Если газ влажный, то камера фильтра делается из Pb; электроды из освинцованной стали, а иногда из Cu-проволоки. Внутренние детали газопромывателя для очистки SO_2 выполняются из стали 18-8 с 3% Nb. При изготовлении башен Гловера нашел применение политен. Рассмотрено поведение различных металлов, органич. в-в (включая уголь), цементов и др., в зависимости от конц-ии к-ты применительно к процессу абсорбции и к процессу концентрирования к-ты. Упоминается применение стеклянных труб и танталовых обкладок. И. Левин

17859. Изучение коррозии металлов в олеиновой кислоте. Лури, Дефромон (Etude sur la corrosion des métaux par l'oléine. Loury M., Defromont C.), Rev. franç. corps gras, 1956, **3**, № 6, 436—444 (франц.)

Приведены результаты исследований по коррозии различных металлов и лакокрасочных материалов в олеиновой к-те (I). Опыты показали, что наиболее сильную коррозию обнаруживает Pb, особенно на границе раздела к-та — воздух. Cu более стойка, чем нержавеющая сталь 18/8. Al 99,5 и 99,9% практически не корродирует, вследствие чего он является наиболее подходящим металлом для хранения и транспортировки I. В качестве замедлителей коррозии железа в I изучалось влияние различных жирных к-т при конц-ии 0,2% при т-рах 20, 50 и 90°. Замедлитель под фирменным названием Noram C (хим. смесь аминопроизводных жирных к-т) позволяет снизить коррозию на 50% при 20 и 50°. При т-ре 90° Noram S (аминопроизводные жирных к-т серы) наиболее эффективны. Во всех случаях защитные свойства замедлителей обнаруживаются лишь после длительного периода (~4 месяцев) в течение которого образуется защитный слой. Вследствие этого их применение ограничено. Только замедлитель марки J.P.F. 85 обеспечивает надежную защиту через непродолжительное время. Наиболее сильное окрашивание I наряду с Cu оказывают ионы Fe, Pb и Al не вызывают окрашивания, так как их мыла бесцветны. Для обесцвечивания I рекомендуется обработка р-ром NaF. Я. Матлис

17860. Действие окалины на контактную коррозию сварных швов стальной обшивки корабля. Нурен (Inverkan au glödskal på kontakt-korrosion i svetsat fartygsstål. Norén Tore), Svetsaren, 1955, 20, № 1, 14—20 (швед.)

17861. Тюбинг N 80, изготовленный во Франции из специальной стали, стойкий против коррозионного растрескивания в условиях воздействия природного газа с высоким содержанием H_2S. Кошуа, Дидье, Херцог (Tubing N. 80 en acier spécial mis au point en France pour résister à la corrosion fissurante du gaz de Lacq riche en hydrogène sulfuré. Cauchois L., Didier J., Cerzog E.), Corros. et anticorros., 1956, 4, № 5, 157—165 (франц.)

Обследование тюбинга из стали N. 80, который разрушился после 48 час. эксплуатации при добыче природного газа Lacq, показало, что причиной его разрушения была водородная хрупкость, возникшая под воздействием H_2, выделившегося в результате взаимодействия стали с H_2S. Результаты исследований под напряжением различных марок стали (содержание (в %): Cr—Mn—Mo сталь (№ 80), RM 18 (C 0,2, Mn 1,5, Mo 0,2); RM 17 (C 0,12, Mn 1,5, Mo 0,2); KD_2 (C 0,2, Cr 1, Mo 0,2); APS 10 A (C 0,12, Cr 2, Al 1); APS 10C (C 0,12, Cr 2, Al 0,4); APS10Mч(C 0,12, Cr 2, Mo 0,3, Al 0,3)) в условиях воздействия природного газа в различных средах: 1) газообразный H_2S при нормальном давлении и комнатной т-ре ;2) H_2S, растворенный в водн. р-ре с 5%-ной NaCl; 3) H_2S под давл. 100 *кг* и т-ре 80° показали, что сталь APS 10Mч имеет повышенную стойкость при сохранении высоких механич. свойств. На основании полученных данных был изготовлен тюбинг 70 *мм* длиною 3821 *м* из стали APS10Mч, который эксплуатировался в скважине в течение 6 месяцев, производительностью 25—125 000 *м³/день*. Т-ра газа на выходе 45—60°. Обследование тюбинга после извлечения на поверхность показало полное отсутствие каких-либо трещин, причем внешний вид поверхности остался неизменным. Скорость коррозии тюбинга составляла 0,01 *мм*. Я. Матлис

17862. Химические свойства нержавеющих и кислотостойких сталей. Шлегель (Das chemische Verhalten der rostsicheren und säurebeständigen Stähle. Schlegel Heinz), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 4, 118—120 (нем.)

Рассматриваются условия пассивации хромистых и хромоникелевых сталей, способы термич. обработки с целью устранения склонности их к межкристаллит-

ной коррозии, а также влияние добавок различных элементов на свойства этих сталей. В частности, указывается, что добавка до 2% Mo повышает также коррозионную стойкость и свариваемость стали. Приводятся данные о хим. стойкости нержавеющих сталей в неорганич. к-тах, органич. в-вах, щелочах, солях, расплавах, газах. Указывается, что добавка Cu и Mo значительно расширяет область пассивации при комнатной т-ре; сталь с добавкой 2% Cu и 2% Mo обладает хим. стойкостью против любых конц-ий H_2SO_4 при обычной т-ре и до 40% H_2SO_4 при т-ре 80°. Я. Лапин

17863. Предупредительный ремонт теплообменников. Батлер, Колман (Exchanger preventive maintenance pays. Butler R. E., Colemn R. P.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 1, 111—114 (англ.)

Описаны методы предупредительного ремонта на основании опыта эксплуатации более чем 700 теплообменных аппаратов. Для защиты деталей теплообменника от коррозии применяли органич. замедлители коррозии. Для теплообменных аппаратов, используемых в каталитич. крекинг-процессах, водородную коррозию снижали с помощью промывных аммиачных вод и инжекцией воздуха. Предотвращением коррозии в трубках теплообменников являются скорость потока, близкая к 1 *м/сек*, и т-ра ⩽50°. Для уменьшения коррозии от воздействия соленой воды в местах крепления трубок применяли защиту Mg-анодами. Концы труб защищали от повреждения и эрозии прокладками из пластич. масс. При ремонтных операциях очистку труб теплообменника производили опескоструиванием. Накипь и грязь на внутренних стенках труб очищали вначале проволочными щетками, а затем струей воды. Я. Шварцштейн

17864. Последние достижения в области металлических покрытий в вакууме. Уэйл (Recent developments in vacuum metal coating. Weil F. C.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, **9**, № 1, 6—10, 25 (англ.)

Рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс испарения металлов в вакууме, а также на сцепляемость покрытия и на условия роста пленки. Описаны физ. основы процесса, аппаратура для испарения в вакууме, механизм образования пленки и др. Отмечено широкое применение металлич. покрытий поверх лаков и пластмасс, которые хорошо сглаживают поверхность и позволяют избежать полировки, а также хорошо защищают от коррозии. Я. Лапин

17865. Термодиффузионное хромирование. Гальмиш (Das Inchromieren. Galmiche Ph.), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 48, 3, 5 (нем.)

Описан способ термодиффузионного хромирования (ТХ), проводимый в различных жидких и газовых средах. Наличие в стали C, образующего карбиды Cr, препятствует диффузии последнего в металл и уменьшает коррозионную стойкость. Для ТХ стальных деталей немецкая фирма BDS использует обменную р-цию между $CrCl_3$ и Fe изделия в восстановительной атмосфере при повышенной т-ре. В Англии применяется нагрев деталей в смеси феррохрома, огнестойкого р-рителя и NH_4J, причем за 10 час. при 1050—1100° можно получить на малоуглеродистых сталях диффузионный слой толщиной в 0,1 *мм*. Глубокое ТХ малоуглеродистых или поверхностно-обезуглероженных сталей дает равномерные слои с содержанием 35—60% Cr. Слои на углеродистых сталях, содержащие феррохром, после обработки дают более тонкие, но более твердые слои (тверже стекла и кварца). ТХ находит применение для защиты от коррозии в атмосфере и в морской воде, в HNO_3 и при высоких т-рах, которые не должны превышать 850°. Можно получать смешанные слои, в которых Cr осаждается вместе с Si или Al. Хромо-алюминиевый слой устойчив против газовой коррозии при 1000—1100°. Ввиду плохой растворимости Cr в меди ТХ Cu и ее сплавов возможно лишь после предварительного никелирования. ТХ сплавов Ni и Co применяется для защиты деталей газотурбинных установок. Я. Лапин

17866. Новый способ получения алюминиевых покрытий. Роз (New aluminized coating. Rose Kenneth), Mater and Methods, 1956, **43**, № 3, 105 (англ.)

Описан новый способ получения Al-покрытий для клапанов автомобильных моторов. Покрытие наносится на предварительно подогретый до 230° клапан, после чего для осуществления диффузии Al в поверхностные слои стали клапан нагревается до 790°. Нагрев в обоих случаях индукционный. Все отделочные операции, включая шлифовку штока цилиндра и притирку поверхностей, производят до нанесения покрытия. Получающееся покрытие состоит из сплава Fe-Al толщиной 0,02—0,04 *мм* и остаточного слоя Al толщиной ⩽0,013 *мм*. Клапаны с покрытием описанного типа имеют значительно больший срок службы, чем клапаны без покрытия. И. Левин

17867. Современное состояние фосфатирования железа и цветных металлов. Маху (Der derzeitige Stand der Phosphatierung von Eisen- und Nichteisenmetallen. Machu Willi), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 2, 72—79, Diskuss. 79—80 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается способ и дается анализ процесса фосфатирования Fe, цветных металлов (Zn, Cd, Al) и их сплавов, заключающийся в нанесении на поверхность изделий р-ра H_3PO_4 с добавкой в него монофосфатов Zn, Mn, Fe, Cd и др. Образующийся при этом третичный фосфат хорошо сцепляется с металлом, защищает изделие от коррозии и уменьшает трение его поверхности. Приводятся типовые методы получения фосфатных пленок различной толщины, пригодных для грунтовки, лакирования и окраски, и показано поведение этих пленок в зависимости от степени их пористости. Фосфатированные железо и сталь широко применяются, в частности, в холодильных установках. М. Голомбик

17868. Осаждение никеля путем химического восстановления. Эйткен (The deposition of nickel by chemical reduction. Aitken A. McL.), Sheet Metal Inds, 1956, **33**, № 351, 439—443, 455, discuss. 455—460, 494 (англ.)

Излагается содержание доклада автора на конференции, посвященной новейшим промышленным технологич. процессам, а также выступлений в прениях по докладу. Подробно освещается организация технологич. процесса на двух з-дах в США. Приводятся данные о хим., физ. и механич. свойствах получающихся покрытий. Сообщается, что можно осаждать Ni не только на металлич. детали, но и на изделия из пластмасс, стекла, графита и ряда других материалов. Детали, подвергшиеся хим. никелированию, с успехом применяются в машиностроительной, пищевой и хим. промсти, где они во многих случаях заменяют изделия, изготовленные из дорогих и дефицитных сплавов. И. Ерусалимчик

17869. Обзор последних работ Комиссии по защите от коррозии Бельгийского общества по исследованию, испытанию и применению материалов (ABEM). Депирё (Aperçu des travaux récents de la Commission de Corrosion de l'A. B. E. M. Depireux J.), Acier, 1956, **21**, №5, 223—227 (франц.)

Обзор исследовательских работ ABEM, начиная с 1948 г. На коррозионных станциях общества изучалась коррозионная стойкость 46 видов лакокрасочных покрытий в атмосферных условиях. Установлено, что большинство красок на основе алкидных смол, хлоркаучука, битумов или сополимеров винила уступают

по своей коррозионной стойкости масляным краскам на основе свинцовых солей. Изучение влияния природы пигмента и связующих на защитные свойства красок в атмосферных условиях показало, что применение многопигментных смесей в красках на основе $ZnCrO_4$ значительно увеличивает долговечность покрытия, применение их совместно с синтетич. смолами обеспечивает лучшую защиту, чем обычных масляных красок. Изучение влияния подготовки поверхности, замедлителей коррозии и спец. грунтовок Wash-primers (wp) показало, что последние обеспечивали временную защиту очищ. поверхности до момента нанесения краски. На основе результатов сделан вывод о необходимости нанесения Wash-primers на поверхности, полностью очищ. от ржавчины и окалины, что достигается пескоструйной обработкой или, что менее желательно, травлением. Я. Матлис

17870. Проблема защиты от ржавления путем применения нового пигмента — плюмбата кальция. Зуппан (Rostschutzprobleme unter besonderer Berücksichtigung des neuen Rostschutzpigmentes Calzium-Plumbat. Suppan B.), Prakt. Chem., 1956, 7, № 2, 41—43 (нем.)

Описан новый пигмент, содержащий плюмбат Ca, обладающий хорошими пассивирующими свойствами, устойчивостью против выветривания и экономичностью. Многолетние опыты подтвердили преимущества нового пигмента по сравнению с обычно применяемыми для грунтовок. Обеспечивается хорошее сцепление грунтовки с основным металлом, а также высокая хим. стойкость к процессам ржавления. Я. Лапин

17871. Коррозия стали на воздухе. Исследование неокрашенной стальной поверхности. Трегорд (Ståls korrosion i luft. Försök med omålat stål. Trägårdh Kurt F.), Tekn. tidskr., 1964, **84**, № 44, 1053—1056 (швед.)

17872. Применение «цинкальта» для защиты от коррозии. Эссер (Zinkkalt als Rostschutz. Esser Paul), Maschinenmarkt, 1956, **62**, № 37, 4—5 (нем.)

«Цинккальт» — краска, состоящая из 95% Zn-пыли, связующего и других компонентов, применяется для защиты стальных поверхностей от коррозии и обеспечивает весьма высокую степень защиты. Наносится методом распыления на открытом воздухе и под водой и отличается хорошей эластичностью и сцепляемостью. Лабор. коррозионные испытания, а также длительная эксплуатация сооружений, покрытых «цинккальтом», в США показали его высокие защитные качества в атмосферных условиях и в морской воде. Я. Матлис

17873. Результаты применения хромата для защиты металлов. Сигел Мак-Гру, Бертучо (Results attained with chromate as a protector of metals. Siegel Maurice, McGrew John W., Bertucio Edward C.), Canner, 1955, **120**, № 6, 40, 42, 44, 46 (англ.)

Для защиты от коррозии луженых консервных банок (КБ) рекомендуется при обработке их в сосуде (нагрев в воде в течение 20 мин. до 116°, выдержка 20 мин. при 116°; давление в сосуде не указано) с последующим охлаждением в воде при 89° в течение 10 мин. применять Na_2CrO_4 (I). I вводится в нагретую воду или в воду для охлаждения в кол-ве 0,01—0,05%. Указанная конц-ия может быть уточнена в зависимости от условий обработки КБ и состава применяемой воды. Добавка I в нагреваемую воду более эффективна, чем добавка I в воду для охлаждения. Хорошие результаты дает также погружение КБ в 0,5—2%-ный р-р I при 95—100° в течение 30 сек. до или после обработки в нагретой воде Проникновение I внутрь КБ не происходит. Е. Друц

17874. Летучие замедлители коррозии. Кокс, Кастер (Volatile corrosion inhibitors. Cox A. B., Kuster E. C.), Corros. Prevent. and Control, 1956, **3**, № 4, Six—Sxii, Sxiv (англ.)

Описаны летучие замедлители коррозии (ЛЗК) типа алкиламмоний нитритов: диизопропиламмоний нитрат Dipan, и дициклогексиламмоний нитрит Dichan, широко применяемые в пром-сти. Карбонат циклогексиламмония неприменим в упаковке из-за гигроскопичности. ЛЗК — дициклогексиламмоний каприлат (масло), применяемый в смеси с минер. маслом, легко растворяется в маслах и пропитывает некоторые материалы (напр., картон), поэтому при длительном хранении дополнительно применяется металлич. фольга. Срок защиты различных ЛЗК в атмосферных условиях значительно короче, чем в лабор., и зависит от т-ры и скорости циркуляции воздуха. Dichan эффективен до 70°, другие ЛЗК — до 100°. В воде мало растворимы. К-ты переводят нитриты в менее активные нитрозамины. ЛЗК разрушают Pb, Mg, Zn, Cd и сплавы при содержании этих элементов $>15\%$. Необходима добавочная защита пластмассами, воском или другими подобными в-вами. Неметаллич. материалы не разрушаются ЛЗК, кроме гидрохлоридкаучука. Расход ЛЗК ~ 10 $г/м^2$ упаковочного материала. При малом сроке хранения берут крафт бумагу. При большом сроке, высоких т-рах, сильном движении воздуха применяют вощеную или пропитанную битумами бумагу и др. При возможном увлажнении применяют политен. Библ. 31 назв. Т. Шалаева

17875. Применение добавок для предотвращения коррозии при низкой температуре паровых котлов, работающих на нефти. Хьюдж, Пиоттер (The use of additives for the prevention of low-temperature corrosion in oil-fired steam-generating units. Huge E. C., Piotter E. C.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 3, 267—278 (англ.)

Рассматриваются различные методы борьбы с коррозией паровых котлов после конденсации на них H_2SO_4, образующейся при наличии паров воды, из находящегося в топочных газах SO_2 и окисляемого в SO_3. В качестве эффективного метода защиты от коррозии рекомендуется добавка в топки доломита с целью уменьшения конц-ии SO_3. М. Голомбик

17876. Защитные обмазки из каменноугольного дегтя, наносимые на холоду. Фэр (Cold-applied coal-tar coatings. Fair W. F.), Oil and Gas J., 1954, **52**, № 41, 142—143 (англ.)

Защитные составы на основе каменноугольного дегтя автор разделяет на 5 классов: жидкие р-ры пеков для слабо или средне корродирующей среды; наполненные, вязкие разжиженные пеки для более сильно корродирующей среды; высоко-вязкие, тиксотропные, наполненные разжиженные каменноугольные пеки для особо тяжелых условий коррозии; высоко-вязкие, тиксотропные, наполненные водн. дисперсии каменноугольного пека для тяжелых условий коррозии; внутренние обмазки для водопроводных или воздушных линий и т. п. из спец. песков и р-рителей, не сообщающих своего запаха воде и воздуху. Обмазки можно применять без предварительной грунтовки по сухой и достаточно очищенной металлич. поверхности. Указано применение составов на основе поливиниловых и эпоксидных смол. А. Кузьмина

17877. Коррозия подземных металлических конструкций и методы защиты от нее. Скуарца (Corrosione di strutture metalliche interrate e metodi di protezione. Squarcia Gastone), Riv. mecc., 1954, № 101, 32—34 (итал.)

17878. Дальность действия катодной защиты. Морган (Spread of protection. Morgan J. H.), Corros. Technol., 1956, **3**, № 6, 194—196 (англ.)

Рассматриваются различные способы контроля катодной защиты металлич. конструкций. Одним из ме-

тодов является контроль катодной поверхности, примером которого является контроль защиты внешней поверхности протяженного трубопровода или кабеля. Приводится вывод основных ф-л распределения потенциала вдоль длины трубопровода для случая участков бесконечной длины и участков конечной длины. Условиями применения этих ф-л являются непрерывность трубопровода и однородность его омич. сопротивления, одинаковой проводимости покрытия на всем протяжении рассматриваемого участка и однородность сопротивления окружающей почвы. Приводится ф-ла для определения переходного сопротивления линии в случае отсутствия на нем покрытия. Другим методом является контроль действия по электролиту. В этом случае защищаемое сооружение находится под постоянным потенциалом, а потенциал электролита изменяется в зависимости от расстояния. Примером этого вида контроля является защита внутренней поверхности труб, заполненных, напр., морской водой. Приводятся также ф-лы и порядок расчета катодной защиты внутренней поверхности коробки конденсатора. Третьим методом является контроль по характеру расположения конструкций. Этот случай наиболее трудно поддается математич. решению. Примером подобного контроля является катодная защита нескольких буев, расположенных в морской воде, при возникающих явлениях экранирования. Установлено, что при исследованиях с большим успехом может быть использована модельная установка, выполненная по методам подобия. Все три способа контроля действия защиты могут применяться совместно или в различных комбинациях. В. Притула

17879. **Катодная защита. О л и в** (Cathodic protection pays off here. O l i v e M. J.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 4, 188—191 (англ.)

Новые сообщения о комбинированной защите заводского оборудования катодной поляризацией и обработкой воды замедлителями коррозии. Охлаждающая вода содержала большие кол-ва сульфатов, хлоридов, хроматов и фосфатов. Обработка воды, применявшаяся ранее бихроматом была заменена на дианодную при pH в 6,0—6,5. Дианодная обработка представляет собой комбинацию из фосфатов и хроматов. Однако в связи с тем, что большая конц-ия загрязняющих примесей в охлаждающей воде вызвала большое осаждение продуктов коррозии, было решено применять совместно с дианодной обработкой воды катодную защиту. Наиболее подходящей системой была признана система с Mg-анодами, которые были установлены на оросительном конденсаторе депропанизатора. Испытания в течение 6 месяцев показали хорошие результаты, однако было установлено, что имело место усиленное расходование Mg. Достаточной плотностью тока защиты считалось 107 *ма/м*². Регулировка тока при помощи сопротивлений, включенных в цепь защиты, была признана неудобной и было применено покрытие активной площади анодов неопреном. Аноды D-образного сечения имели размеры 114 × 114 *мм* при толщине в 51 *мм*. Нанесение покрытия на аноды производилось из расчета, что на 1 *см*² открытой поверхности будет иметь место выход тока 4,65—5,43 *ма*. Действительный выход тока оказался больше предусмотренного из-за возникновения пузырей на неопреновом покрытии. Применение комбинированной защиты позволило значительно увеличить сроки очистки оросительных конденсаторов депропанизатора. В. Притула

17880. **Практические соображения по катодной защите судов. Х а б б а р д** (Cathodic protection and shipping — practical considerations. H u b b a r d A. W.), Corros. Prevent. and Control, 1956, **3**, № 6, 47—49 (англ.)

Указывается на ряд недостатков, имеющих место при катодной защите танкеров наложенным током, а именно: 1) значительное напряжение и большое выделение водорода создают опасность в пожарном отношении; 2) опасность возгорания газов и в дальнейшем, так как при снятии слоя ржавчины ~5,8 *л* топливных погонов может адсорбироваться 9,3 *м*² неснятым слоем ржавчины; 3) образующийся при высокой плотности тока известковый защитный слой оказывается рыхлым и пористым из-за большого объема газов, проходящих через него во время действия тока; 4) при применении графитовых анодов существует опасность самопроизвольного возгорания. Это может происходить при некоторых условиях, при соединении хлора, выделяющегося на аноде, и водорода, выделяющегося на катоде. В. Притула

17881. **Борьба с коррозией на танкерах при помощи катодной защиты. Д ж е р р а р д** (Corrosion control in tankers by cathodic protection. G e r r a r d J. S.), Corros. Prevent. and Control, 1956, **3**, № 6, 37—38 (англ.)

Для предохранения от коррозии внутренней поверхности балластных танков применяется катодная защита с гальванич. анодами и с наложенным током. В первом случае наиболее подходящим металлом является Mg. Эффективным является применение заостренных анодов «Мапель». Такой анод одновременно выполняет функции главных и дополнительных анодов. Вначале большая поверхность анода обеспечивает большую плотность выхода тока и быстрое создание известкового слоя на защищаемой поверхности. Затем заостренная часть разрушается и анод продолжает работать при меньшей плотности тока, достаточной для защиты и обеспечивающей длительную его работу. Стоимость катодной защиты балластных танков составляет всего 20—30% стоимости замены переборок, разрушаемых коррозией. При установке на новых судах катодная защита предупреждает коррозию на 80—90%, а на старых судах с 8-летним сроком эксплуатации — на 75%. В. Притула

17882. **Катодная защита металлических конструкций в морской среде. Б о у э н** (The cathodic protection of metallic structures in marine environments. B o w e n W. A., Jr), Corrosion, 1956, **12**, № 7, 27—31 (англ.)

Указывается, что морская вода является идеальной средой для применения катодной защиты. Распределение тока может устанавливаться при помощи приводимых ф-л. Рассматривая экономику вопроса, указывается, что в одном случае Mg-аноды были применены для защиты сухого дока в 1000 *т*, имевшего надежную изоляцию. Для защиты было достаточно двух Mg-анодов весом по 23,1 *кг*, подвешенных по бокам дока на 4 *м* ниже киля. В другом случае для защиты применялся ток от 6 до 14 *а*, подававшийся через графитовые аноды на 8 *м* ниже киля. Критерий защиты по миним. защитному потенциалу в —0,850 *в* по медносульфатному электроду сравнения автор считает недостаточно доказанным, поэтому рекомендуется применение для контроля защиты 3 методов: контрольных образцов, фотографирования и гипсовых слепков. При длительной эксплуатации с успехом может применяться автоматич. система контроля действия защиты. В случае защиты сухого дока с успехом применялась электронная серво-система. Система с магнитным усилителем для контроля тока катодной защиты считается более надежной. Ток катодной защиты оказывает, однако, небольшое влияние на морское обрастание. В. Притула

17883. **Катодная защита днищ резервуаров. М и н и** (Cathodic protection of tank bottoms. M e a n y J. J., Jr), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 25, 95—96, 98, 100 (англ.)

Рассматривается техника катодной защиты днищ резервуаров от подземной коррозии на одном газовом

з-де. Один из резервуаров получил дополнительное защитное покрытие днища из парафина, а второй — из каменноугольно-смоляной эмали. Заземление из 5 графитовых анодов было расположено под бетонным фундаментом резервуара. Под этой же бетонной подушкой были расположены 3 электрода сравнения для контроля эффективности защиты. Для определения необходимого защитного тока была применена система измерения нулевого типа, разработанная Пирсоном. Критерием защиты при этом был перелом полулогарифмич. изображения кривой ток-потенциал. Считалось, что метод нулевого измерения устранял из показаний влияние омич. сопротивления почвы. Система нулевого измерения имеет схему, сходную с мостиком Уитстона, и использует для измерений 2 электрода сравнения и 2 включаемых в цепь измерения регулируемых сопротивлений. Приводится схема измерения и дается описание всей операции получения значения, необходимого для защиты тока. Сравнение показывает, что для защиты первого резервуара, при применяемом методе определения величины защитного тока, требовалось лишь 20,5 *а*, в то время как метод достижения защитного потенциала в —0,85 *в* по медносульфатному электроду дает 110 *а*, а метод понижения потенциала на 0,4 *в*—139 *а*. Было исследовано также влияние расположения электрода сравнения на величину необходимого для защиты тока. Для резервуара, изолированного парафиновым покрытием, удаленный электрод показывал необходимый для защиты ток, равный 14,5 *а*, а при самом близком к центру дна электроде 17,0 *а*. Соответственно для резервуара, изолированного эмалью из каменноугольной смолы, цифры были 12,2 и 8,0 *а*.
В. Притула

17884. Номограмма для вычисления скорости коррозии. Басс, Андрюсс (Nomograph for corrosion rate calculations. Bass Henry K. Jr., Andrews Robert V.), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 20—21 (англ.)

Предложен универсальный метод для выражения скорости коррозии в тысячных долях дюйма за год. Скорость коррозии выражается в зависимости от уд. веса образца D (*г/см³*), площади A (*см²*), времени воздействия T (в днях) и потери в весе образца W (в *г*) следующим ур-нием: $V = 22{,}289$ W/DAT. Это ур-ние может быть быстро и с достаточной точностью решено графически с помощью приведенной номограммы.
Я. Лапин

17885. Новые оптические методы для определения толщины наиболее тонких слоев, в том числе коррозионных пленок. Шоппер (Neuere optische Verfahren zum Bestimmen der Dicke dünnster Schichten, auch Korrosionsschichten. Schopper H.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1956, **22**, № 2, 56—62 (нем.)

В физике и в технике очень тонкие пленки играют важную роль. Методы для определения толщины этих пленок порядка от 0,01 *мμ* до одноатомного слоя за последние 5 лет значительно улучшились. К этим методам относятся, в первую очередь, новые интерференционные установки, основанные на принципе компенсации напряженности. Дано описание и принцип действия усовершенствованной интерференционной установки и примеры ее использования для определения толщины тонких металлич. и окисных пленок. Библ. 33 назв.
Я. Матлис

17886. Прибор для визуального изучения коррозии под действием горячей воды. Грисер, Саймонс (Apparatus for visual study of corrosion by hot water. Grieser Daniel R., Simons Eugene M.). A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 2, 215—218 (англ.)

Описана и схематически представлена установка для изучения коррозии металлов в условиях воздействия горячей воды. Основной прибор — автоклав состоит из корпуса, к которому под углом присоединены 2 отвода, концы которых остеклены для освещения и фотографирования, а также наблюдения опытного коррозионного образца, помещенного внутри автоклава и погруженного в горячую воду. Столб воды в отводах, охлаждаемый снаружи водой, предотвращает конвекционные токи, искажающие изображение образца. Корпус автоклава снабжен 8 ленточными нагревателями, изолированными снаружи. Расположение нагревателей обеспечивает в верхней части автоклава несколько более высокую т-ру, чем у дна его, во избежание конвекционных токов или подъема пузырьков пара. Нагрев автоклава автоматически регулируется термопарой, помещенной в нагревательном кожухе. 9-я термопара фиксирует т-ру воды вблизи образца. Кожух этой термопары приварен к крышке автоклава; на нижнем его конце имеется устройство для крепления опытного образца, которое позволяет вращать образец и устанавливать его в нужном положении. Все детали автоклава изготовлены из нержавеющей стали типа 18/8, за исключением некоторых (медные и неопреновые прокладки, рифленая никелевая прокладка под крышкой, шпильки закаленной стали, медные охлаждающие змеевики). Сварка деталей электродуговая. Образец шлифован и крепится к золоченой подкладке. Описаны также устройства для освещения автоклава и фотографирования. Включение света и фотографирование образца производится автоматически через определенные промежутки времени. Одновременно с фотографированием можно вести визуальное наблюдение за состоянием образца через вспомогательный оптич. «отвод». Возможна ориентировочная оценка скорости коррозии (точность ~20%) по кол-ву выделяющегося водорода. В качестве примера приведены данные (фото и графики) по изучению коррозии урановых стержней (приваренных к пробкам из Zr) в горячей воде при т-ре ~315°. Прибор рекомендуется для изучения сравнительного влияния размеров и состава образца, а также т-ры и примесей в воде на скорость коррозии. Важным преимуществом прибора является возможность визуального наблюдения за ходом коррозии.
А. Мамет

17887. Определение коррозионных свойств грунтов. Артамонов В. С., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 692—693

Разработан полевой прибор для оценки агрессивности грунтов (Г), основанный на определении зависимости D от разности потенциалов на электродах. D обусловлена поляризацией и омич. сопротивлением Г. Электроды диам. 20 *мм* изготавливаются из испытуемого металла и погружаются в почву на глубину 100 *мм* при расстоянии между ними 200 *мм*. Данные кривых зависимости D от разности потенциалов поляризующихся электродов хорошо согласуются с коррозионными свойствами Г, определенными обычными методами. Для лабор. исследований применялся электролизер, в котором образец металла испытывался в Г естественной влажности при напряжении внешнего источника постоянного тока 0,6 *в*. Стенки и дно металлич. банки размером 400 × 200 × 200 *мм* изолированы текстолитом. Аноды в виде металлич. пластинок 100 × 80 *мм* погружены в Г, корпус банки служит катодом. Определялась потеря в весе пластин в *г/м² час*. Продолжительность испытания 3 суток. Прибором можно определять агрессивность Г по отношению к различным металлам, а также влияние на скорость и характер коррозии металла физ.-хим. свойств Г.
Я. Лапин

17888. Коррозия стали на воздухе. Методы испытаний. Трегорд (Ståls korrosion i luft. Provningsmetodik. Trägårdh Kurt F.), Tekn. tidskr., 1954, **84**, № 44, 1043—1047 (швед.)

17889. Анализ звука металла как метод определения межкристаллитной коррозии нержавеющих сталей 18/8. Мази, Ферри (L'analisi del suono metallico come misura della corrosione intercristallina in acciai inossidabili 18/8. Masi O., Ferri A.), Metallurgia ital., 1954, 46, Suppl. al № 5, 125—128, 140 (итал.)

17890. Новый способ оценки качества покрытий.— (New coating evaluator —), Chem. Engng, 1955, 62, № 12, 240 (англ.)

Описывается способ применения радиоактивных изотопов для определения глубины проникновения покрытий на масляной основе в ржавчину. В р-ритель на основе рыбьего жира вводится в-во, при синтезировании которого применяется радиоактивный C^{14}. Покрытие, содержащее радиоактивный р-ритель, наносилось на образцы стали, покрытые ржавчиной. После сушки, длившейся две недели, производилось определение радиоактивности (Р) слоев, снятых с поверхности образца, толщиной $\approx 12\ \mu$. Исследования показали, что основным компонентом во всех сортах рыбьего жира является глицерин, находящийся в виде триглицерида. Эта составляющая была заменена глицерином, содержащим меченый C^{14}. Жирные к-ты рыбьего жира были получены путем омыления рыбьего жира и вторичной этерификации жирных к-т глицерином, содержащим меченый C^{14}. По истечении одного года посредством крокуса снимались с поверхности образцов определенной толщины, и при помощи счетчика Гейгера—Мюллера устанавливалась их Р. Распределение Р по сечению позволяет судить о глубине проникновения покрытий в ржавчину. Е. Зарецкий

17891. Коррозионные испытания алюминия. Часть I. Ускоренный метод испытания в водных растворах. Туисс, Гуттенплан (Corrosion testing of aluminum. Part I. High velocity test method in aqueous solutions. Twiss Sumner B., Guttenplan Jack D.), Corrosion, 1956, 12, № 6, 19—26 (англ.)

Ускоренный метод коррозионного испытания Al в водн. р-рах состоял в определении потери в весе образцов металла диам. ~38 *мм* при скорости вращения их до 12 000 об/мин. Испытания проводились в течение 200—250 час. с листовым Al № 100, плакированным с одной стороны сплавом, содержащим (в %): Al 97,5 и Zn 2,5, а с другой — Al 92,5 и Si 7,5. Агрессивными средами служила водопроводная вода 2 составов без добавок и с добавками NaCl, Na_2CO_3 или $NaHCO_3$, NaOH и HCl и антифризы, в состав которых входили этиленгликоль, технич. метиловый спирт и 98%-ный изопропиловый спирт. Результаты испытаний показали, что скорость коррозии плакированного Al в водопроводной воде с увеличением числа оборотов образцов до 12 000 резко возрастает. В интервале 1000—10 000 об/мин. наблюдалось постепенное увеличение потери веса образцов с увеличением скорости их вращения. С повышением конц-ии хлоридов скорость коррозии возрастала лишь при испытаниях длительностью 500 час. при скорости вращения образцов 12 000 об/мин. При такой же скорости вращения добавка к водопроводной воде, не содержащей Na_2CO_3, хлоридов не вызывала существенного изменения скорости коррозии. Плакированный Al весьма интенсивно подвергался коррозии в водн. р-ре этиленгликоля (1 : 1) при скорости вращения образцов 12 000 об/мин независимо от состава воды. Изопропиловый спирт при добавлении к воде в соотношении 1 : 1 действовал как замедлитель коррозии. Метиловый спирт и смесь метилового и изопропилового спирта оказывали аналогичное действие. Е. Зарецкий

17892 К. Коррозионные таблицы неметаллических материалов, систематизированные по веществам, вызывающим коррозию. Риттер (Korrosionstabellen nichtmetallischer Werkstoffe, geordnet nach angreifenden Stoffen. Ritter Franz. Wien, Springer, 1956, 232 S., 210.— Sch) (нем.)

17893 П. Способ электролитического удаления ржавчины, окалины и воронения металлов в щелочных растворах. Шпрингер (Verfahren zum elektrolytischen Entrosten, Entzundern und Brünieren von Metallen in alkalischen Lösungen. Springer Richard). Пат. ФРГ 937209, 29.12.55

Патентуется способ электролитич. очистки поверхности металлов, главным образом железа и стали от ржавчины в щел. р-рах, содержащих 300—800 *г/л* NaOH (преимущественно 500—750), при т-рах 110—145° и *D* 1—50 *а/дм*^{2}. Изделие для удаления ржавчины обрабатывается один или несколько раз 1—2 мин. катодно и 1 мин. анодно. При анодной обработке образуется черный осадок, удаляемый при последующей катодной обработке. При этом способе создается также слой, устойчивый против коррозии, для чего в конце производится анодная обработка в течение 5—10 мин. Для удаления ржавчины с сильно корродированных образцов применяется р-р NaOH 800 *г/л*, *D* 20 *а/дм*^{2}, т-ры 140, 110, 70°, причем соответственно требуется время 3, 6, 20 мин. Применяются добавки к р-рам щел. цианида и (или) щел. нитрита, а также смачивающих в-в. Предлагаемый способ пригоден также для удаления других загрязнений и покрытий (лаков, неметаллич. покрытий) и для очистки поверхности других металлов. Я. Лапин

17894 П. Замедлитель коррозии. Швёглер, Хаттер (Corrosion inhibiting compositions. Schwoegler Edward J., Hutter Clemens A.) [Daubert Chemical Co.]. Канад. пат. 519408, 13.12.55

Замедлитель атмосферной коррозии металлов состоит из органич. амида и неорганич. нитрита металла в весовом соотношении 0,05—20 : 1. Амид из числа моно-, ди- и полиамидов и растворимый в воде нитрит металла образуют при взаимодействии туман, который препятствует атмосферной коррозии. Может применяться водн. р-р алифатич. амида и нитрит щел. металла в кол-вах, превышающих растворимость этих составляющих в воде, с добавкой органич. р-рителя для амида с целью стабилизирования р-ра при более высоких конц-иях. Предусматривается также применение спец. бумаги, пропитанной мочевиной и $NaNO_2$, в вышеуказанном весовом соотношении. Я. Лапин

См. также: Теоретич. вопр.: газовая коррозия 14798—14801; окисление Al 14803; окисные пленки 14802; перенапряжение H_2 на Fe 14903, 14904. Защита от коррозии: резиновые обкладки 17179; применение пластмасс в хим. пром-сти 17207, 17342; покрытия из эпоксидных смол 17320; ZnO в защитных покрытиях 17324; защитная грунтовка 17341

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Е. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

•

17895. **Применение анализа размерностей в процессах химической технологии. Лафт** (Chemical engineering applications of dimensional analysis. Luft N. W.), Industr. Chemist, 1956. 32, № 378, 302—306 (англ.)

Обсуждается физ. смысл безразмерных критериев подобия и соотношений между ними. В качестве примеров рассматривается применение анализа размерностей к исследованию процессов перемешивания, псевдоожижения, течения двухфазного потока, а также героког. каталитич. р-ций, протекающих с большой скоростью. В. Коган

17896. **Машины и аппараты высокого давления. Фольбрехт** (Maschinen und Apparate der Hochdrucktechnik. Vollbrecht Hermann), Chemiker-Ztg, 1955, 79, № 8, 249—253 (нем.)

Приведены описания конструкций и даны характеристики аппаратов стационарного и нестационарного типа, машин, арматуры и контрольно-измерительных приборов, применяющихся при высоких давлениях в лабораториях и на произ-ве. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 2881. В. Гриншпун

17897. **Диаграммы Молье для воды вблизи точки кипения. Ван-Хауте, Сейдж** (Mollier diagrams for water near bubble point. Van Haute André, Sage B. H.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № F-9, 1—4 (англ.)

При течении гомог. или гетерог. потока в адиабатич. условиях при наличии трения энтропия S и теплосодержание H связаны между собою соотношением: $TdS = \pm \alpha \cdot dH$, где T — абс. т-ра, α — коэфф., учитывающий трение и зависящий от характера процесса (напр., при течении воды в гетерог. области через диффузор в некоторых случаях $\alpha \approx 0{,}25$, а при движении гомог. жидкости в сужающемся канале $\alpha \approx 0{,}02$). Построены диаграммы Молье для воды в гомог. и гетерог. областях, охватывающие давления до 420 *кг/см²*, т-ры до 375° и паросодержания до 0,5. Применение диаграмм показано на примере анализа процесса в диффузоре, где происходит преобразование скоростного напора паро-жидкостного потока в статич., сопровождающееся конденсацией пара (на входе паросодержание составляет 0,175, скорость 400 *м/сек*, давл. 0,42 *ата*, т-ра 77°; на выходе скорость 3 *м/сек*, давл. 42 *ата*, т-ра 190°). Ю. Петровский

17898. **Течение концентрированных суспензий. Вильямс** (Flow of concentrated suspensions. Williams P. S.), J. Appl. Chem., 1953, III, № 3, 120—128 (англ.)

Даны сведения об отношении давления сдвига к скорости сдвига для ньютоновских и неньютоновских жидкостей. Рассмотрены особенности движения суспензий, встречающихся в произ-ве красок. Отмечено, что общих закономерностей, учитывающих влияние размеров частиц, а также формы и свойств поверхности раздела на характер движения, не установлено. Описано исследование движения суспензии стеклянных шаров различного гранулометрич. состава при различных конц-иях в жидкостях. Найдено: гранулометрич. состав влияет на вязкость суспензии при содержании в ней >30% шаров по объему; при прочих одинаковых условиях вязкость суспензии возрастает по мере увеличения степени однородности шаров по размеру; для частиц. диам. <1 μ способность к тиксотропии возрастает с уменьшением размера частиц. Г. Фонарева

17899. **Расчет трубопроводов для неньютоновских жидкостей. Мецнер** (Pipe-line design for non-Newtonian fluids. Metzner A. B.), Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 1, 27—34 (англ.)

17900. **Давление и силы, действующие вдоль пузырей цилиндрической формы в вертикальной трубе. Лэрд, Чизом** (Pressure and forces along cylindrical bubbles in a vertical tube. Laird A. D. K., Chisholm Duncan), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1361—1364 (англ.)

Исследованы условия движения воздушных пузырей цилиндрич. формы и действующие на них усилия при перемещении снизу вверх через слой воды в вертикальной трубе из синтетич. смолы диам. 50 *мм* и высотой 9,4 *м*. Описаны опытная установка, аппаратура и методика измерений. Скорость подъема пузырей мало зависит от их длины, изменяясь в пределах 0,24—0,27 *м/сек* при изменении длины пузыря от 50 до 1200 *мм*. Экспериментально определенные скорости подъема пузырей на 10% превышают рассчитанные по ур-нию, предложенному Дэвисом и др. (Davies R. M., Taylor G., Proc. Roy. Soc., 1950, **200 A**, 1062). Касательные напряжения у стенок трубы направлены вверх и пропорциональны длине пузыря в степени 1,5. Ю. Петровский

17901. **Выбор трубопроводов для высоких давлений и температур. Бассетт** (Which piping for high pressure and temperature. Bassett Curtiss D.), Power Engng, 1954, 58, № 9, 70—71, 102, 105, 106 (англ.)

17902. **Отделение пыли без применения фильтров. Виттенбергер** (Filterlose Staubabscheidung. Wittenberger Walter), Chem. Labor und Betrieb, 1956, 7, № 8, 334—338 (нем.)

Обзор методов и аппаратов для отделения пыли (осадительные камеры, циклоны, мультициклоны и т. п.). Н. Баскина

17903. **Основы расчета циклонов. Тан Чжи-лянь** (旋風分離器計算基礎的商榷. 唐志康), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 8, 414—415 (кит.)

17904. **Ректизольная очистка газа. Зимин М. Д.,** Газ. пром-сть, 1956, № 9, 32—39

При ректизольном способе очистки (РО) газов от примесей используется хорошая растворимость CO_2, а также NH_3, H_2S, меркаптанов, смолообразователей и углеводородов в метаноле (М) при низких т-рах и повышенных давлениях. Очистка газа производится в в скрубберах, орошаемых М при —75°. Сырой газ подается в нижнюю часть скруббера при —20°; в среднюю часть скруббера подается М, который поглощает CO_2 и другие газы и нагревается до —20°. Для того, чтобы М не нагревался выше этой т-ры, в скруббер через спец. змеевик подается хладоагент при т-ре от —30 до —40° из аммиачной холодильной установки. Насыщ. М регенерируется сначала при атмосферном давлении, а затем при вакууме 0,2 *ата*. За счет теплоты десорбции поглощенных ранее газов М вновь охлаждается до —75° и насосом подается обратно в скруббер. При этом из газа удаляется 97% CO_2, 98% H_2S, углеводороды и большая часть органич. соединений S. Вторичной промывкой М при —62° в верхней части того же скруббера удаляются оставшиеся примеси. РО с успехом применяется на крупных установках искусств. жидкого топлива; после промывки М газ содержит в 10 раз меньше серы, чем это допускается для синтеза по Фишеру-Тропшу и непосредственно годен к применению. Расход холода в установке составляет 16 *ккал/нм³* сырого газа; потери М зависят от масштаба установки,

и на крупных установках составляют примерно 3 *кг* на 1000 *нм*³ сырого газа. РО может быть применена также при очистке сухих нефтегазов с высоким содержанием H_2S, природных газов, содержащих до 20% CO_2 и H_2S, газовых смесей, разделяемых методом глубокого охлаждения. А. Ровинский

17905. **Применение электролитических моделей для изучения фильтрации. Финци-Контини** (Modelli elettrolitici e campi di filtrazione. Finzi Contini Bruno), Chimica e industria, 1954, 36, № 6, 448—452 (итал.; рез. франц.)

17906. **Фильтры с фильтрующими перегородками из спекшихся порошков. Паркер** (Sintered filtration apparatus. Parker R. W.), Chem. Age India, 1954, ser 9, april, 75—80 (англ.)

17907. **Гидроциклоны, их устройство и расчет. Каган С. З.**, Хим. пром-сть, 1956, № 6, 347—358 Обзор. Библ. 108 назв. Г. Фонарева

17908. **Непрерывно действующие вращающиеся вакуум-фильтры. Холланд, Будем** (Continuous vacuum rotary filters. Holland C. D., Wodham J. F.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 2, 149—151 (англ.)

Исходя из основного ур-ния фильтрации и на основании материального баланса этого процесса выведено ур-ние для расчета барабанного вакуум-фильтра: $(V + V_e)^2 = (D\theta_T h / 2)^2 (-\Delta P_0) K_2 (t + t_e)$, где V — объем фильтрата, получаемого за время t; V_e — объем фильтрата, необходимого для получения слоя осадка с сопротивлением, равным сопротивлению фильтрующей перегородки; t_e — время, необходимое для получения фильтрата в кол-ве V_e; D — средний диаметр осадка и барабана; θ_T — центральный угол поперечного сечения, перпендикулярного оси барабана, который соответствует дуге окружности этого барабана, соприкасающейся с суспензией (радианы); h — длина барабана; $-\Delta P_0$ — разность давлений при фильтрации без учета влияния гидростатич. давления суспензии. Постоянная для данной суспензии величина $K_2 = 2K_1 (1 - X) \rho_s (r\rho)^{-1}$, где X — пористость осадка (отношение объема пор к общему объему осадка); ρ_s и ρ — уд. вес соответственно твердых частиц и фильтрата; r — отношение веса сухого осадка к весу фильтрата. Постоянная величина K_1 зависит от физ. свойств осадка и фильтрата (Brown G. G. and Associates, «Unit Operations», John Wiley and Sons, Inc., New York, 1950, 217). Зависимость между θ_T и глубиной погружения барабана d выражена ур-нием: $\theta_T / 2 = \arccos(1 - 2d / D)$. Приведено также ур-ние для расчета барабанного вакуум-фильтра с учетом влияния гидростатич. давления суспензии. На основании анализа приведенного материала может быть сделан вывод, что при увеличении в n раз погруженной поверхности барабана, скорости его вращения или разности давлений средняя скорость фильтрации возрастает в $\sqrt{n}$ раз. В. Жужиков

17909. **Паро-жидкостные сепараторы. Рид** (Vapor-liquid separators. Reid John L.), Plant Engng, 1956, **10**, № 7, 106—107, 182, 184 (англ.)

Описывается устройство и применение изготовляемых из проволочной сетки сепараторов для отделения брызг от пара. Принцип действия этих сепараторов заключается в том, что капли, ударяясь о поверхность сетки, сливаются друг с другом и снова падают в массу кипящей жидкости. Сетки укрепляются в аппаратах на легком каркасе. В аппаратах большого размера сепараторы изготовляются из отдельных секций шириной 250—350 *мм*, плотно прилегающих друг к другу. Приводятся примеры применения сепараторов из сетки в ректификационных колоннах, абсорберах, выпарных аппаратах, вакуумных кристаллизаторах и др. В. Коган

17910. **Закономерности процесса воздушной классификации твердых материалов в проходных сепараторах. Романков П. Г., Яблонский П. А.**, Хим. пром-сть, 1956, № 5, 32—39

Изучались закономерности процесса воздушной классификации (ВК) в проходных сепараторах (ПС) с вращающимися отбойными лопатками. В результате теоретич. анализа особенностей работы ПС были получены общие критериальные зависимости, связывающие главные факторы, характеризующие процесс ВК. С целью получения расчетных ур-ний, исходя из критериальных зависимостей, был поставлен ряд опытов, которые проводились на модели ПС (внутренний диам. 144 *мм*, диаметр ротора 60 *мм*) с закрепленными на роторе в 2 ряда по высоте вращающимися отбойными лопатками (по 24 лопатки в ряд). В верхней части сепаратора поддерживалось разряжение 60 *мм.* вод. ст. Опыты проводились с песком, шпатом и мумией. Приведена схема опытной установки. В результате проведенных опытов установлена физ. схема процесса ВК и подтверждена правильность теоретич. анализа. Получено следующее обобщенное ур-ние для коэфф. извлечения тонкой фракции: $\eta = 2{,}32 \cdot 10^4 \mathrm{Re}^{0{,}687} \mathrm{Ga}_{ц}^{-0{,}71} [\gamma_т / (10^3 \gamma_г)]^{-1{,}6} \times (d_т / r)^{-0{,}25} \cdot x^{-0{,}285}$, где η — отношение веса пыли, прошедшей через сепаратор, ко всему весу поступившей пыли; Re — критерий Рейнольдса по газу, Ga — критерий Галилея, учитывающий ускорение центробежной силы; $\gamma_Т$ и $\gamma_Г$ — уд. вес твердых частиц и газа в *кг/м*³; $d_т$ — размер частиц, успевающих достигнуть стенки сепаратора и выделиться из воздушного потока, *м*; x — начальная конц-ия тонкой фракции (*кг* тонкой фракции / *кг* воздуха). В. Реутский

17911. **Процессы перемешивания и диспергирования в газах, жидкостях и пастах. Обзор новых работ и аппаратов. Эрдменгер** (Misch- und Dispergiervorgänge in Gasen, Flüssigkeiten und Pasten. Eine Übersicht über neuere Arbeiten und Apparate. Erdmenger R.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 8-9, 513—519 (нем.; рез. англ., франц.) Обзор. Библ. 24 назв. В. Реутский

17912. **Изучение перемешивания твердых тел и жидкостей. I. Зависимость скорости растворения твердых частиц от условий перемешивания. Нагата, Йокояма, Китамура. 2. Влияние различных условий на критическую скорость мешалки. Нагата, Йокояма, Нандзё. 3. Эмпирическое уравнение для определения критической скорости мешалки. Нагата, Йокояма, Нака** (固—液系攪拌に關する研究。第 1 報。固體粒子の溶解速度におよぼす攪拌條件の影響について. 永田進治, 横山藤平, 北村和夫, 第 2 報, 粒子流動限界攪拌速度に及ぼす諸因子の影響. 永田進治, 横山藤平, 南条昌平. 第 3 報. 粒子流動限界攪拌速度に關する實験式. 永田進治, 横山藤平, 中宏), 化學工學, Chem. Engng, 1953, **17**, № 3, 95—102; № 4, 144—151 (япон.; рез. англ.)

17913. **Смешение. Райли** (Mixing. Riley D. F.), Chem. and Progress Engng, 1954, 35, № 11, 343—347 (англ.)

17914. **Перемешивание в химических производствах. Шлихт** (Mischen und Rühren in chemischen Betrieben. Schlicht Karl-Heinrich), Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 487—494 (нем.)

Излагается принцип действия, а также дается обзор конструкций смесителей и мешалок, применяемых в хим. пром-сти. Приведен вывод ур-ния для определения мощности, потребляемой лопастной мешалкой при перемешивании жидкостей: $L = 7{,}17 \cdot 10^{-4}\, cbhn^3\gamma$, где L — потребляемая мощность, *квт*; b — ширина лопасти, *м*; h — высо-

та лопасти, *м*; n—число оборотов мешалки в 1 мин.; γ — уд. вес жидкости, *кг / м³*; c — коэфф. сопротивления мешалки. Приводятся эксперим. графич. зависимости c от Re для лопастной мешалки, работающей в сосуде без перегородок. Н. Баскина

17915. **Характеристики эрлифтов при работе на различных жидкостях. Иинoя, Кимура** (揚液用エア・リフト，ポンプの性能實驗. 井伊谷鋼一, 木村典夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1954, 18, № 12, 586—592 (япон.; рез. англ.)

Приведены результаты опытов, в которых исследовалось влияние на работу насосов-эрлифтов физ. свойств перекачиваемых жидкостей (в том числе суспензий) и материала подъемной трубы. Р. Торнер

17916. **Насосы для получения высокого вакуума. Добровольский** (High vacuum pumps. Dobrowolski Z.), Chem. Engng, 1956, 63, № 9, 181—184 (англ.)

Обзор. В. Жужиков

17917. **Некоторые соображения о методике расчета теплообмена и гидравлического сопротивления при течении газа с большой скоростью. Дворниченко П. В.,** Ж. техн. физики, 1956, 26, № 7, 1571—1578

Применительно к потоку, движущемуся с большой скоростью, исследуется ур-ние: $\Delta T_т/\theta = u \cdot n\,(\xi/2)\,(l/D)$, полученное сочетанием основной зависимости гидродинамич. теории теплообмена с ур-нием теплового баланса для случая стационарного течения газа в цилиндрич. канале ($\Delta T_т$ — перепад т-ры торможения вдоль потока; θ — средний логарифмич. температурный напор; u — отношение периметра поперечного сечения теплопередающей части стенки ко всему периметру; n — отношение коэфф. теплопередачи и теплоотдачи; ξ — коэфф. сопротивления; l — длина канала неизменного сечения; D — гидравлич. диаметр канала). Показано, что подобие полей т-р торможения потоков устанавливается независимо от Pe; равенство Pe в модели и образце приводит к равенству Nu, и наступает тепловое подобие в широком смысле, включающее подобие явлений теплообмена. Отношение $(\Delta T_т/\theta)$ является тепловым аналогом Eu, причем $(\Delta T_т/\theta) = 4\,\mathrm{St}\,(l/D)$. Это ур-ние, при удовлетворении основной зависимости гидродинамич. теории теплообмена $\mathrm{St} = \mathrm{Nu}/\mathrm{Pe} = \xi/8$, приводится к виду: $\Delta T_т/\theta = (\xi/2)\,(l/D)$. В тех случаях, когда нарушается справедливость зависимости $\mathrm{St} = \xi/8$, вводится безразмерный параметр $m = 8\mathrm{St}/\xi$, характеризующий степень использования диссипации энергии в потоке для целей теплообмена и по существу являющийся к. п. д. в процессе конвективного переноса тепла. В наиболее общем виде зависимость выражается в форме: $(\Delta T_т/\theta) = unm\,(\xi/2)\,(l/D)$. Ю. Петровский

17918. **Улучшение теплоотдачи при помощи продольных ребер. Хензель** (Verbesserter Wärmeaustausch durch Verwendung von Längsrippenrohren. Hensel E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 7, 546—549 (нем.)

Приведены ур-ния для расчета гидродинамич. сопротивления и коэфф. теплоотдачи в теплообменниках с трубами, имеющими продольные ребра, а также описаны конструкция и технология изготовления таких труб. См. также РЖХим, 1956, 11789. Ю. Петровский

17919. **Теплоотдача при движении жидкостей в вертикальной трубе при наличии и отсутствии конвекции. Ветьен** (Wärmeübergang bei strömenden Flüssigkeiten im senkrechten Rohr mit und ohne Eigen konvektion. Wetjen K. A.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, 26, № 8-9, 454—460 (нем.)

17920. **Теплоотдача к воздуху, протекающему в трубах с насадкой. Куинтон. Стороу** (Heat transfer to air flowing through packed tubes. Quinton J. H., Storrow J. Anderson), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 6, 245—257 (англ.; рез. франц.)

Исследована теплоотдача к потоку воздуха, протекающему через вертикальную цилиндрич. трубу (Т) внутренним диам. 41 *мм* и высотой 1360 *мм*, заполненную насадкой из стеклянных шариков со средним диам. $d = 4{,}4$ *мм*; свободный объем слоя насадки 37%. Т выполнена из Ni-фольги толщиной 0,05 *мм* и на среднем участке длиною 750 *мм* нагревалась электрич. током, который пропускался непосредственно через стенку Т. Снаружи Т тщательно изолирована и снабжена охранным электронагревателем. Т-ра стенки Т измерялась в 3 точках по окружности в любом сечении с помощью передвижных термопар. Т-ра воздуха на выходе из насадки измерялась передвижной термопарой, которая позволяла определить профиль т-р в выходном сечении потока. Общий коэфф. теплопередачи $(h)^{-1} = (h_w)^{-1} + a/(4k_e)$, где h_w — коэфф. теплоотдачи от стенки Т к насадке, *ккал/м² час град*; k_e — эффективная теплопроводность насадки, *ккал/м час град*; a — внешний радиус цилиндрич. слоя насадки, *м*. На основании обработки опытных данных получены следующие соотношения: $h_w = 0{,}04\,G$ (для $490 < G < 17\,500$) и $k_e = 0{,}357 + 1{,}62 \times 1{,}62 \times 10^{-3} \times \mathrm{Re}$ (для $30 < \mathrm{Re} < 1100$), где G — весовая скорость газа, отнесенная к полой трубе, *кг/м²час*; $\mathrm{Re} = G \cdot d/\mu$; μ — вязкость газа, *кг/м час*. По длине Т значение h практически не меняется; некоторые колебания h объясняются неоднородностью заполнения Т насадкой. Ю. Петровский

17921. **Развитие современных представлений о теплопередаче при кипении. Часть II. Падение давления. Дженс, Лепперт** (Recent developments in boiling research. Part. II. Pressure drop. Jens W. H., Leppert G.), J. Amer. Soc. Naval Engrs, 1955, 67, № 2, 437—456 (англ.)

Обзор исследований гидравлич. потерь при изотермич. и неизотермич. движении 2-фазного потока в трубах и каналах, а также при естественной и вынужденной циркуляции паро-водяных смесей в замкнутых трубчатых кипятильниках. Библ. 37 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 2839. А. Ровинский

17992. **Принудительная конвекция в трубах. Топпер** (Forced heat convection in pipes. Topper Leonard), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1379—1380 (англ.)

Дано математич. решение задачи о распределении т-ры в потоке жидкости, движущейся в канале, через стенки которого подводится к жидкости тепло. Предполагается, что скорость жидкости одинакова по сечению и свойства жидкости не зависят от т-ры. Решение может быть распространено на турбулентный поток при условии замены коэфф. температуропроводности a на коэфф. турбулентного обмена. Показано, что при малых значениях параметра a/VS (где V — скорость и S — радиус трубы) допущения, сделанные Джейкобом (Jakob M., Rees K. A., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1941, 37, 619) при решении аналогичной задачи, не оправдываются в сечениях потока, значительно удаленных от входа. Ю. Петровский

17923. **Индукционный способ нагревания и плавления. Говард** (Melting and heating by induction. Howard J. C.), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1954, 26, № 18, 70—75, 77—79 (англ.), 76 (исп.)

17924. **Применение турбулентного потока пара для нагревания, сушки и выпаривания. Стенгер** (Wasserdampf bei turbulenter Strömung zum Heizen. Trockпen und Kochen. Stenger H.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 7, 855—859 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены преимущества применения турбулентного потока водяного пара в качестве теплоносителя и методы турбулизации потока в производственных условиях. Описана конструкция пароструйного насоса, применяемого для турбулизации греющего пара, и схема установки насоса. Опыты с применением пароструйных насосов показали, что производительность нагреваемого аппарата возрастает на 18—42,5%; распределение т-р по обогреваемой поверхности получается более равномерным. В. Реутский

17925. Определение средней температуры тел при нагревании и охлаждении. Давидсон А. М., Тр. Северо-Кавказск. горно-металлург. ин-та, 1956, № 13, 94—103

Предложен метод определения средней т-ры тел в любой период симметрич. нагревания. Решение ур-ний охлаждения или нагревания приводит к зависимостям: а) при охлаждении: $t_{ср}^{к} = t_{ср}^{н} - \psi (t_{ср}^{н} - t_{среды})$; б) при нагревании: $t_{ср}^{к} = t_{ср}^{н} + \psi (t_{среды} - t_{ср}^{н})$. В ур-ниях: $\psi = f(Bi; Fo)$— коэфф., характеризующий изменение кол-ва тепла в теле; $t_{ср}^{н}$ — средняя начальная т-ра тела, *град.*; $t_{ср}^{к}$ — средняя конечная т-ра тела, *град.*; $t_{среды}$ — т-ра среды, *град.*; $Bi = \alpha x/\lambda_{ср}$ — критерий Био. $Fo = a\tau/x^2$ — критерий Фурье. Коэфф. ψ определяется из графиков, составленных для плиты, шара и цилиндра. Для уменьшения ошибки от изменения теплоемкости с изменением т-ры при расчете средней т-ры весь период нагревания или охлаждения разбивается на несколько интервалов. В случае несимметричного нагревания необходимо учитывать смещение миним. т-ры относительно геометрич. осей тела с помощью коэфф. несимметричности μ. Дана методика определения средней т-ры несимметрично нагревающейся пластины и призмы при параболич. распределении т-р. Т. Колач

17926. Промышленное охлаждение воды и кондиционирование воздуха непосредственным соприкосновением. Графо-аналитический метод расчета распределения температур во влажном воздухе. Тревиссой (Raffreddamento industriale dell'acqua e deumidificazione dell'aria per contatto diretto. Procedimento analitico-grafico per il calcolo della distribuzione della temperature nell'aria umida e dell'apparecchio di contatto. Trevissoi Carlo), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1953, **11**, № 2, 33—41 (итал.)

При теоретич. исследовании работы градирен для охлаждения воды установлено, что распределение т-р $t_з$ и энтальпий i влажного воздуха может быть выражено дифференциальным ур-нием, в котором энтальпия принята за независимую переменную. Интегрирование этого ур-ния дает кривые на диаграмме $i—t_д$, которые позволяют определять коэфф. тепло- и массообмена или условия работы аппаратов с точностью большей, чем по графич. методу Миклея (Mickley H. S., Chem. Engng Progr., 1949, 45, 739). Г. Рабинович

17927. К вопросу о работе теплообменников на нефтеперерабатывающих заводах. Голомшток И. С., Геллер З. И., Кузнецов А. А., Минасян Т. С., Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1956, № 19, 90—121

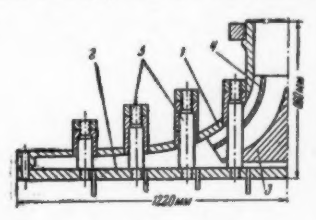
Проведено обследование работы семи однотипных теплообменников, применяемых на нефтеперерабатывающих установках при различных режимах и с разными теплообменивающимися жидкостями (керосин — нефть, парафиновый дистиллат — нефть, веретенный дистиллат — нефть, автол — нефть, цилиндросток — нефть). Теплообменники кожухотрубные двухходовые с 4 поперечными перегородками; диаметр трубок 21/25 *мм*, длина 6 *м*, число — 159 шт.; поверхность теплообмена 75 $м^2$. При обследовании определялись потоки жидкостей и т-ры на входе и выходе. Коэфф. теплоотдачи определялись расчетом по известным критериальным ур-ниям, а затем сравнивались расчетные и эксперим. значения общего коэфф. теплопередачи. Установлено, что теплообменники работают весьма неэффективно, главным образом вследствие низких скоростей жидкостей, которые в межтрубном пространстве составляют 1,3—5,6 *см/сек*, а в трубках 9—92 *см/сек*: в большинстве случаев движение жидкостей является ламинарным. Авторы приходят к выводу, что для вычисления коэфф. теплоотдачи при ламинарном режиме наиболее пригодна ф-ла, предложенная Мак-Адамсом: $Nu = 5{,}91\,[Re \cdot Pr\,(d/l)]^{0,2}$. Ю. Петровский

17928. Способ подбора теплообменников. Каллард (Easy method for sizing modular heat exchangers. Callard R. L.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 7, 197—200 (англ.)

Составлены номограммы для расчета многоходовых кожухотрубных теплообменников, позволяющие быстро определить требующуюся поверхность теплопередачи и основные размеры теплообменника (число, диаметр, длину трубок), а также гидравлич. сопротивления. Ю. Петровский

17929. Конструкция коллекторов теплообменника. Чикелли, Баучер (Design of heat exchanger heads for low holdup. Cichelli M. T., Boucher D. F.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 5, 213—218 (англ.)

В некоторых случаях необходимо, чтобы кол-во жидкости в теплообменнике было миним. Обычно значительная часть жидкости находится в коллекторах. На основании теоретич. анализа нескольких вариантов конструкций коллекторов разработана, осуществлена и испытана наиболее целесообразная из них, обеспечивающая равномерное распределение жидкости по трубкам и обладающая небольшим сопротивлением. Коллектор такой конструкции выполнен в виде тела вращения *1*, образованного гиперболой. Во внутренней полости, образованной *1* и трубной решеткой *2*, размещен вытеснитель *3*, а в пространстве между *1* и *3* — направляющая перегородка *4*. Конфигурация *3* такова, что площадь прохода остается постоянной на всем пути жидкости. Нажимные болты *5* придают *2* жесткость и исключают возможность вибраций.



При диаметре теплообменника 1220 *мм* объем жидкости в коллекторе описанной конструкции составляет всего 250 *л*, различие в напоре для отдельных трубок теплообменника не превышает 1%, чему соответствует снижение к. п. д. лишь на 0,007%. Ю. Петровский

17930. Совместная работа компрессионной и абсорбционной холодильных машин. Нибергалль (Thermische Zusammenschaltung von Kompressions- und Absorptions-Kältemaschine. Niebergall W.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, 6, № 8—9, 161—169 (нем.)

Рассматриваются различные варианты совместного включения компрессионной (КХМ) и абсорбционной (АХМ) холодильных машин. Приводится схема совместного включения КХМ и АХМ, работающих при одинаковых т-рах испарения с полным использованием отработанного пара теплосиловой машины в АХМ, и диаграммы рабочих процессов. Приведен вывод ф-лы

для определения теплового к. п. д. холодильной системы, работающей при двух т-рах испарения (двухступенчатой). В этом случае АХМ работает при более низкой т-ре в испарителе, чем КХМ. Обе холодильные машины связаны между собой общим источником тепла (паровая машина). Приводится схема совместного включения КХМ и АХМ с использованием энергии, вырабатываемой паровой машиной, не только для приведения в действие КХМ, а также и для других целей (перекачивание жидкостей, перемешивание и пр.). Отбросное тепло паровой машины также не полностью потребляется в АХМ, а частично употребляется для других целей (нагревание, кипячение и пр.). Н. Баскина

17931. **О расчете фреоновой поршневой машины.** Мельцер Л., Холодильн. техника, 1956, № 3, 50—54

Вследствие значительной растворимости фреона-12 в масле расчет поршневого холодильного компрессора должен выполняться с учетом этого обстоятельства. Приведена диаграмма конц-ия — теплосодержание для системы фреон-12 — масло, с помощью которой проанализировано влияние растворимости фреона на показатели работы поршневого холодильного компрессора. Для турбокомпрессоров, где унос масла хладоагентом ничтожен, явление растворимости фреона не сказывается на характеристиках машины. Ю. Петровский

17932. **Термодинамические свойства фреона-142.** Вейнберг Б., Холодильн. техника, 1956, № 3, 55—61

Рассчитаны крит. параметры и некоторые термодинамич. свойства дифтормонохлорэтана (фреона-142): давление насыщ. паров, об. вес., уд. объем, энтальпия пара и жидкости, а также теплота испарения в области т-р от —60° до +137°. А. Ровинский

17933. **Расчет многокорпусных выпарных аппаратов.** Гао Дэ-чжань (關於多效蒸發計算問題的探討。高德占), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 462—464; № 10, 515—518, 519 (кит.)

17934. **Экспериментальное изучение выпарного аппарата.** Дюбур, Девиллер, Дамбрин (Etude expérimentale d'un appareil d'évaporation. Dubourg J., Devillers P., Dambrine), Inds agric. et aliment., 1954, **71**, № 1, 5—13 (франц.)

17935. **Противоточный обмен при неустановившемся состоянии.** Джасон, Смит (Countercurrent transfer processes in the non-steady state. Jaswon M. A., Smith W.), Proc. Roy. Soc., 1954, 225, № 1161, 226—244 (англ.)

17936. **Номограмма для пересчета весовых и молярных долей в трехкомпонентных смесях.** Лесселс (Ternary mixture chart finds weight and mole fractions. Lessells Gerald A.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 7, 208, 210 (англ.)

17937. **Фракционная дистилляция.** Джонс (Fractional distillation. Jones H. H. M.), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 9, 301—304 (англ.)

Обзор работ, опубликованных в периодич. литературе в течение 1952—1955 гг. и посвященных вопросам лабор. дистилляции, исследованию фазовых равновесий, методам расчета ректификации бинарных и многокомпонентных смесей, исследованиям колпачковых и ситчатых тарелок, описанию и характеристике различных типов насадки, азеотропной и экстрактивной дистилляции. Библ. 109 назв. Ю. Петровский

17938. **Расчет ректификационных колонн.** Хата (精溜の特性. 八田四郎次), 化學と工業, Кагаку то когё, 1954, **7**, № 2, 11—23 (япон.)

Обзор. Библ. 17 назв. Г. Фонарева

17939. **Определение числа тарелок ректификационной колонны с помощью тепловой диаграммы.** Го И-ху (熱圖法求精餾塔的塔板數. 郭宜祜), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 8, 393—399 (кит.)

17940. **Гидравлические градиенты на колпачковых тарелках.** Биджават (Hydraulic gradients on bubble-cap plates. Bijawat H. C.), J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, 596—602 (англ.)

Автором было предложено ур-ние, связывающее гидравлич. градиент на тарелке с числом рядов колпачков в направлении, перпендикулярном к потоку жидкости (Robinson C. S., Gilliland E. R., «Elements of Fractional Distillation», 1950, 4 th edn., 413). Показано, что это ур-ние пригодно для определения коэфф., характеризующего гидравлич. градиент и аналогичного коэфф., который был введен Дэвисом (Davies J. A., Industr. and Engng Chem., 1947, **39**, 774). Выводы сопоставлены с опытными данными и выявлено хорошее их соответствие. Ю. Петровский

17941. **Обоснование выбора диаметра колокола одноколпачковой барботажной тарелки.** Зеликин М. Б., Тютюнников А. Б., Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, **9**, 45—51

Выполнено исследование массообмена на одноколпачковых барботажных тарелках, применяемых в содовом произ-ве. Опыты проводились на двух моделях: 1) большой (радиус аппарата $R_{ап} = 1500$ *мм*, радиус колокола $R_к = 900 \div 1200$ *мм*); 2) малой ($R_{ап} = 500$ *мм*, $R_к = 300 \div 400$ *мм*). Осуществлялось продувание воздуха через водно-аммиачный р-р. Массообмен практически начинается с момента образования активного слоя, который определяется соотношением: $(Fr)_{кр} = W^2_{кр}/(g \cdot d_э) = 100 \times (\mu_г/\mu_ж)^2 (\gamma_ж/\gamma_г)^2 Ga^{-1/3}$, где $W_{кр}$ — скорость газа на выходе из-под края колокола, *м/сек*; $g = 9{,}81$ *м/сек²*; $d_э$ — эквивалентный диаметр свободного сечения тарелки, *м*; $\mu_г$, $\mu_ж$ — вязкость газа и жидкости, *кгсек/м²*; $\gamma_г$, $\gamma_ж$ — уд. вес газа и жидкости, *кг/м³*; Ga — критерий Галилея. Увеличение объема активного слоя пропорционально $Re = V/(L_р \cdot \nu_г)$, где V — объемный расход газа, *м³/сек*; $L_р$ — расстояние между боковыми стенками модели в месте выхода газа из-под края колокола, *м*; $\nu_г$ — кинематич. вязкость газа, *м²/сек*. Процесс массообмена при постоянной т-ре определяется модифицированным критерием $Nu = (k_ж \cdot F)/(h_{общ} \cdot D_г) = 7{,}74 = const$, где $(k_ж \cdot F)$ — произведение коэфф. абсорбции на площадь контакта фаз, *м³/сек*; $h_{общ}$ — общая глубина барботажа, *мм*; $D_г$ — коэфф. диффузии десорбируемого в-ва в газовой фазе, *м²/см*. При этом: $h_{общ} = h_д + h_{пр}$, где $h_д$ — расстояние от края колокола до поверхности жидкости и $h_{пр}$ — величина, зависящая от скорости газа на выходе из-под края колокола; при прочих равных условиях $h_{пр}$ обратно пропорциональна диаметру барботажного колокола. Для увеличения эффективности тарелки целесообразно увеличивать $h_{пр}$, что достигается уменьшением $R_к$. При $R_{ап} = 1500$ *мм* наилучшие результаты получаются при $R_к = 900$ *мм*, т. е. $(R_{ап} - R_к) = 600$ *мм*. Для большинства заводских аппаратов $(R_{ап} - R_к) < 600$ *мм*. Результаты исследований использованы при проектировании дистилляционной колонны улучшенной конструкции. Ю. Петровский

17942. **Расчет периодической ректификационной колонны.** Хаутман, Асгхар-Хусейн (Design calculations for batch distillation column. Houtman J. P. W., Asghar Husain), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 4, 178—187 (англ.; рез. франц.)

Статья посвящена рассмотрению ур-ния Зёйдервега

(РЖХим, 1956, 31412), выражающего зависимость степени разделения в процессе периодич. ректификации от числа теоретич. тарелок, флегмового числа и удерживающей способности колонны. На основе этого ур-ния предложен метод выбора оптимальных значений указанных величин для обеспечения заданной степени разделения. При ограниченных кол-вах загружаемой исходной смеси и числе тарелок для обеспечения разделения удерживающая способность должна быть меньше предельной величины, определяемой выведенными ур-ниями. Если кол-во исходной смеси не лимитируется, то путем надлежащего его выбора могут быть обеспечены оптимальные условия разделения. Приводятся примеры расчета. В. Коган

17943. Рабочие характеристики насадки Стедмана диаметром 150 *мм* при пониженном давлении. Часть I. Удерживающая способность и критическая скорость. Мортон, Чериго, Кинг. Часть II. Потеря напора. Мортон, Кинг (Operating characteristics of 6 inch diameter Stedman packing at reduced pressures. Part I: Hold-up and flooding velocities. Morton Frank, Cerigo D. G., King P. J. Part II: Pressure drop. Morton Frank, King P. J.), Trans. Instn Chem. Engrs., 1956, **34**, № 2, 146—154; 155—166, discuss. 166—167 (англ.)

I. Получены рабочие характеристики сетчатой насадки Стедмана при вакуумной ректификации смеси нефтяных погонов при различных давлениях. Колонна выполнена из стальной трубы внутренним диам. 150 *мм* и высотой 3050 *мм*; слой насадки составлял 2600 *мм*. Заданное разрежение поддерживалось ротационным масляным вакуум-насосом и автоматич. регулировалось с точностью до ± 1 *мм* рт. ст. Тепловая нагрузка куба автоматич. регулировалась по перепаду давления в колонне. Т-ра измерялась железо-константановыми термопарами потенциометрич. методом с точностью до $\pm 0,5°$. Давление определялось в кубе, конденсаторе и 3 точках по высоте колонны с помощью U-образных манометров. Все опыты проводились в условиях полного возврата флегмы. При определении динамич. удерживающей способности (ДУС) производилось мгновенное прекращение питания и стекание в куб жидкости, а также прекращался нагрев; величина ДУС соответствовала объему жидкости, стекшей с насадки за 1,5 часа. Опытные данные нанесены на графики, выражающие зависимость величины ДУС, отнесенной к единице объема насадки (H, *м³/м³*), и перепада давлений между кубом и конденсатором от плотности орошения (R, *м³/м² час*). Обработка полученных данных, а также данных других исследователей, привела к соотношению: $H = 0{,}077\ R^{0{,}56}$. Крит. скорость паров, отнесенная к полному сечению колонны и соответствующая условиям захлебывания, определяется ур-нием: $U_F = 0{,}011 \times [(\rho_L/\rho_G)(G/L)^{0{,}5}]^{0{,}58}$, где U_F в *м/сек*; ρ_L, ρ_G — плотности жидкости и пара; L, G — весовые скорости жидкости и пара.

II. Для обработки опытных данных, выражающих зависимость потери напора (ΔP) при прохождении паров через орошаемую насадку от R, применен метод Кармана (Carman P. C., Trans. Instn. Chem. Engrs., 1937, **15**, 150), разработанный для оценки потери напора при течении однофазного потока через слой насадки. Для насадки Стедмана, характеризующейся определенными структурой и геометрич. формами, можно с достаточной точностью оценить значения основных переменных (уд. поверхности контакта, порозности и др.), которые не поддаются точной колич. оценке для нерегулярных насадок. Развитие метода Кармана и приложение его к рассматриваемой задаче привело к ур-нию: $\rho u/\mu S = \Phi(\Delta P \cdot g \cdot \varepsilon^3/z \cdot \rho \cdot u^2 S)$, где ρ — плотность пара; μ — вязкость пара; u — относительная скорость движения пара и жидкости; S — уд. поверхность насадки, отнесенная к единице объема; ε — порозность (свободный объем) насадки; Z — высота слоя насадки; $g = 9{,}81$ *м/сек²*. Важнейшей переменной является ε, которая зависит при двухфазном потоке от R. В приложении рассмотрены методы колич. оценки ε для сухой и орошаемой насадок, а также определения S и U. Анализ опытных данных показал, что приведенное соотношение может служить основой для обработки эксперим. материала и позволяет расчетным путем определить потерю напора для потока пара в двухфазной системе в широком диапазоне изменения давления.

Замечено, что переход от ламинарного режима к турбулентному происходит плавно и отсутствует перелом, характерный для этого перехода в полых трубах. Все сделанные выводы справедливы для режимов, удаленных от захлебывания, так как быстро возрастающее кол-во жидкости на насадке при приближении к состоянию захлебывания снижает ε и обусловливает большие расхождения опытных и расчетных данных. Ю. Петровский

17944. Конструирование и расчет ситчатых ректификационных колонн. Аксельрод Л. С., Тр. Всес. н.-и ин-та кислород. машиностр., 1956, № 1, 22—36

Предлагается методика расчета и конструирования ситчатых тарелок, основывающаяся на результатах гидравлич. исследований работы ситчатых воздухоразделительных аппаратов. По известным расходам жидкости L и пара или газа G, предварительно задаваясь скоростью пара в колонне, определяют диаметр тарелки, выбирают тип конструкции, находят площадь, занятую переливными устройствами и не имеющую перфораций, и выбирают тип последней. Затем определяют скорость пара в отверстиях W_0, которая должна быть больше величины $W_{\text{он}} = 0{,}67\sqrt{\Delta h/(0{,}93\gamma_\text{г})}$, где Δh — падение статич. давления жидкости на тарелке и $\gamma_\text{г}$ — уд. вес пара. Величина Δh определяется из ур-ния: $\Delta h = [(1-K)Z_1 + \sqrt[3]{K}h_1]\gamma_\text{ж}$, где K — константа, величина которой определяется в зависимости от отношения поверхностного натяжения к вязкости жидкости $\sigma/\eta_\text{ж}$ и глубины слоя светлой жидкости на тарелке $h_\text{ст}$; Z_1 — высота переливной перегородки; $\gamma_\text{ж}$ — уд. вес жидкости; $h_1 = \sqrt[3]{[L/(bm)]^2}$, b — ширина сливной перегородки и m — коэфф. расхода, равный 6400 при $L/b \leqslant 5$ *м³/м час* и 10 000 при $L/b \geqslant 10$ *м³/м час*. При промежуточных значениях L/b выбирают промежуточные значения m. Гидравлич. сопротивление тарелки рассчитывается по ур-нию $h_m = h_\text{д} + h_\text{ст} + h_\sigma$, где $h_\text{д} = 1{,}83\,W_0^2\gamma_\text{г}/(2g)$, $h_\sigma = 4\sigma/(gd_0)$ (d_0 — диам. отверстий в тарелке и g — ускорение силы тяжести); для воздухоразделительных колонн $h_\text{ст} = (0{,}195\,Z_1 + 0{,}69h_1)\gamma_\text{ж}$. Расстояние между тарелками H_m определяется по ур-нию $H_\text{m} = Z_1 + h_1/\sqrt{K} + C$, где $C = 15 \div 20$ *мм* — высота сепарационного пространства в воздухоразделительных колоннах при скорости пара $\leqslant 0{,}3$ *м/сек* в укрепляющей и $\leqslant 0{,}1$ *м/сек* в исчерпывающей частях колонны. Приводятся ур-ния для определения размеров переливных устройств, а также графики и номограммы, облегчающие расчеты. В. Коган

17945. Движение газа в дисковой абсорбционной колонне. Уорнер (The gas flow characteristics of the disc absorption column. Warner N. A.), Chem. Engng Sci., 1954, **3**, № 3, 77—86 (англ.)

17946. О теоретической работе Данквертца в области абсорбции. Кишиневский М. Х., Ж. прикл. химии, 1954, 27, № 4, 382—390

17947. Процесс непрерывного противоточного ионного обмена с применением меченых атомов. Хистер, Филдс, Филлипс, Раддинг (Continuous countercurrent ion exchange with trace components. Hiester N. K., Fields E. F., Phillips R. C., Radding S. B.), Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 3, 139—150 (англ.)

17948. О характеристиках процесса в неизотермическом реакторе. Шамбре (On the characteristics of a non-isothermal chemical reactor. Chambré Paul L.), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 5, 209—216 (англ.; рез. франц.)

Дано теоретич. решение задачи об изменении т-ры по длине реактора (P), в котором осуществляется экзотермич. р-ция в газовой фазе. Т-ра стенки P постоянна. Газовый поток предварительно подогревается до т-ры стенки P. На определенном расстоянии от входа в P т-ра достигает максимума, при котором тепловыделения и теплопотери сравниваются, после чего начинается понижение т-ры. Целью выполненного анализа является установление зависимости т-ры газа в P от степени завершения р-ции, параметров, регулирующих теплопередачу, и характеристик хим. р-ции. Полученные результаты, после некоторых преобразований, можно распространить на эндотермич. р-ции. При решении задачи сделаны следующие допущения: 1. В P, имеющем форму цилиндрич. трубы с внутренним диаметром D, достигнуты стабильные условия протекания р-ции, и т-ра стенки T_w постоянна по всей длине P; 2. Реагенты и продукты р-ции являются небольшой примесью к инертному газу, и мол. вес газового потока не меняется по мере продвижения его в P. Все физ. характеристики газов, за исключением плотности и т-ры, неизменны по длине P; 3. Скорость, т-ра, плотность и состав в данном сечении P одинаковы во всех его точках, но изменяются в направлении потока. Кол-во переносимого тепла в направлении, перпендикулярном направлению потока, определялось по закону охлаждения Ньютона. Теплопроводность и диффузия в направлении потока не принимаются во внимание; 4. Разность между т-рами газа T и стенки P относительно мала, т. е. $(T - T_w) \ll T_w$; 5. Р-ция мономолекулярна. Решение дано в виде ур-ния: $d\theta/d\varepsilon = [1 - (RT_w\theta/E)]^{-1} \times \{\alpha - [\beta\theta e^{-\theta}/(1-\varepsilon)]\}$, где $\alpha = [(Q\cdot\rho_r)/(C\cdot T_w\cdot\rho_w)] \times [E/(RT_w)]$; $\beta = [4h/(D\cdot C)](A\cdot\rho_w\cdot e^{-E/RT_w})^{-1}$; $\theta = [(T-T_w)/T_w][E/(RT_w)]$. В приведенных выражениях ε — степень завершения р-ции; R — газовая постоянная, *ккал/моль град*; E — энергия активации, *ккал/моль*; Q — теплота р-ции, отнесенная к единице веса прореагировавшего компонента, *ккал/кг*; ρ_r — начальная плотность реагента, *кг/м³*; ρ_w — плотность газа при т-ре стенки P, *кг/м³*; C — теплоемкость газа, *ккал/кг град*; h — коэфф. теплоотдачи, *ккал/м² час град*; A — фактор частоты мономолекулярной р-ции, час$^{-1}$; e — основание натуральных логарифмов; T — т-ра, °К.

Ю. Петровский

17949. Идентичность операций в осуществлении гетерогенных каталитических реакций в лабораторных и промышленных установках. Оборин В. И., Труды Грозн. нефт. ин-та, 1954, № 14, 34—41

17950. Расчет реактора при установившемся процессе. Корриган, Милс (Reactor design problem: stable operation. Corrigan T. E., Mills W. C.), Chem. Engng, 1956, 63, № 6, 253—256 (англ.)

Показаны преимущества работы контактных аппаратов с псевдоожиженным слоем при установившемся процессе, которому соответствует определенная скорость газового потока, связанная с крит. падением давления. Дана методика расчета скорости газового потока, падения давления и диаметра трубок.

В. Реутский

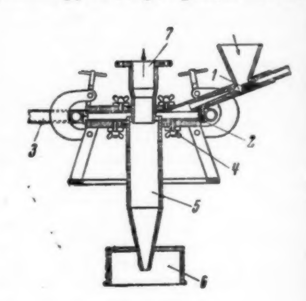
17951. Проблемы расчета каталитического реактора. I. Корриган, Милс (Catalytic reactor design problems — I. Corrigan T. E., Mills W. C.), Chem. Engng, 1956, 63, № 7, 201—204 (англ.)

Приводится метод расчета основных размеров реактора и объема катализатора для аппаратов с фиксированным слоем катализатора.

С. Крашенинников

17952. Измельчение твердых материалов с использованием энергии сжатого газа. Кингстон (The fluid energy mill-for grinding solids to sub-sieve ranges. Kingston H. E.), Brit. Chem. Engng, 1956, 1, № 1, 30—33 (англ.)

Указывается, что измельчение твердых в-в путем истирания их друг о друга в струе быстро вращающегося сжатого газа позволяет получать частицы размером <1 μ. Измельчаемый продукт через пневматич. или шнековый питатель *1* подается в цилиндрич. камеру измельчения *2*. По периферии камеры установлен ряд сопел *3*, через которые в камеру тангенциально подается с большой скоростью сжатый газ. Частицы, измельченные до заданного размера, выносятся из камеры потоком газа через узкое кольцевое отверстие *4*, затем проходят через циклон *5* или другой сепаратор и в виде готового продукта поступают в бункер *6*. Освобожденный от твердых частиц газ покидает мельницу через патрубок *7*. Указывается, что для измельчения может применяться воздух давл. до 7 *ат* с т-рой до 370° или перегретый пар с давл. 7—15 *ат* с т-рой 200—500°. Отмечается, что при необходимости измельчение может осуществляться охлажд. воздухом. Приводятся основные размеры мельниц.



С. Крашенинников

17953. Измельчение твердых веществ до коллоидного состояния в мельнице с вихревым потоком. Адлер (Zerkleinerung von Feststoffen bis zur kolloidalen Feinheit durch Wirbelstrommühlen. Adler Rolf) Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 485—486, (нем.)

Описываются принцип действия и преимущества мельницы (М) с вихревым потоком (струйной М) по сравнению с другими типами М. Приводится схема размольной установки со струйной М. Сообщается о применении М для размола шифера, фарфора, искусств. смол, перлона и пигментов; приведены данные о работе М типа WM 200 для размола пигментов: производительность 80—120 *кг/час* при размере частиц от 0,5 до 5 μ; расход воздуха 300 *м³/час*, давление воздуха 9—10 *ати*.

Н. Баскина

17954. Предотвращение переполнения резервуаров. Вудс (Preventing overflow from vented tanks. Woods George E.), Chem. Engng, 1956, 63, № 7, 212 (англ.)

Предлагается устройство, предохраняющее резервуары от переполнения их жидкостью. Устройство состоит из спец. клапана, помещаемого в штуцере для выхода воздуха. Заполнив резервуар, жидкость подходит к клапану и перекрывает его. Закрытие клапана может регистрироваться сигнальным устройством.

С. Крашенинников

17955 К. **Применение законов химического равновесия в химии и в процессах химических производств. Денби** (The principles of chemical equilibrium: with applications in chemistry and chemical engineering. Denbigh Kenneth George. Cambridge, Univ. Press, 1955, xxi, 491 pp., ill., 42 sh.) (англ.)

17956 К. **Процессы и оборудование химических производств.** Ред. **Кремер, Дейвис. Т. 1. Общие положения. Т. 2. Твердое состояние** (Chemical engineering practice. Eds Cremer Herbert William, Davies Trefor. London, Butterworth's Schient. Publs. Vol. 1. General. 1956, xiv, 494, xiv pp., ill., 90 sh. Vol. 2. Solid state. 1956, vi, 632, xxiii pp., ill., 90 sh.) (англ.)

17957 К. **Курс оборудования химических производств для промышленных техникумов. Часть I. Бохуцкий, Сабо** (Vegyipari géptan az ipari technikumok számára. 1. r. Bohuczky János, Szabó Zoltán. Budapest, Müszaki Kiadó, 1956, 176 l., 4.50 ft.) (венг.)

17958 К. **Курс оборудования химических производств для 3 курса химических техникумов. Часть 2. Бохуцкий, Падли, Сабо** (Vegyipari géptan. 2. A vegyipari technikumok 3. évf. számára. Bohuczky Janos, Padly Iván, Szabó Zoltán. Budapest, Müszaki Kiado, 1956, 222 l., ill., 5.50 ft.) (венг.)

17959 К. **Курс гидравлики для высших учебных заведений. Изд. 2-е. Грубер, Блахо** (Folyadékok mechanikája. Egyetemi tankönyv. 2. kiad. Gruber József, Blahó Miklos. Budapest, Tankönyvkiadó, 1955, XII, 351, l., 50 ft.) (венг.)

17960 К. **Псевдоожижение.** Ред. **Отмер** (Fluidization. Ed. Othmer Donald Frederick. New York, Reinhold, London, Chapman and Hall, 1956, ix, 231 pp., ill., 56 sh.) (англ.)

17961 Д. **Образование на поверхностях нагрева отложений плавильной пыли и условия их разрушения. Троянкин Ю. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. энерг. ин-т, М., 1956

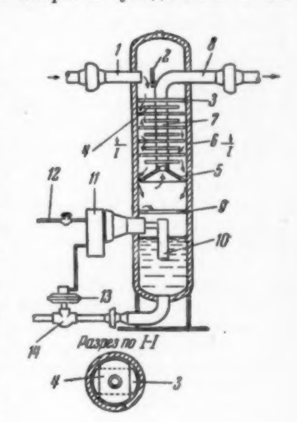
17962 Д. **К вопросу о гидродинамическом расчете колонн с колпачковыми тарелками. Поплавский Ю. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956

17963 П. **Фильтрующий аппарат для отделения пыли от газа. Льюис, Баб** (Dust filtering apparatus. Lewis John M., Bub Robert A.) [Mine Safety Appliances Co.]. Канад. пат. 519229, 6.12.55

Аппарат представляет собой камеру с отверстиями для подачи запыленного и отвода очищ. газа. В верхней части камеры параллельно закреплены горизонтальные опорные стержни, на которые уложена лента фильтрующей ткани так, чтобы образовался ряд висячих петель. Кромки каждой петли сшиваются, образуя карманы. Для придания жесткости карманам в них вставлены проволочные сетки, изогнутые по форме карманов. Концы фильтрующей ткани зажимаются между фланцами корпуса и крышки аппарата. Запыленный газ поступает снаружи карманов, фильтруется через ткань и проходит внутрь карманов, откуда отводится через соответствующий штуцер. В. Реутский

17964 П. **Сепаратор. Паркс** (Separator. Parks Asbury S.). Пат. США 2732033, 24.01.56

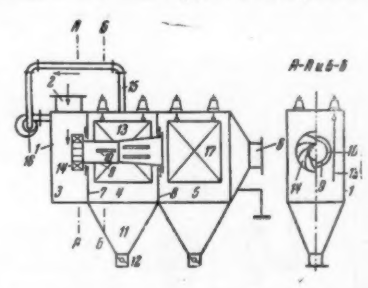
Предложен сепаратор для отделения жидкости от потока газа высокого давления. Аппарат (А) обеспечивает большую производительность при небольших размерах и работает следующим образом: поток газа, поступающий по линии *1*, ударяется в отражательную вертикальную перегородку *2* и последовательно проходит ряд горизонтальных отбойных перегородок *3* и *4*, а затем поступает в кольцевой зазор между конич. отбойной перегородкой *5* и корпусом *6* аппарата, после чего по вертикальному трубопроводу *7*, расположенному по оси А, газ поднимается вверх и уходит из А по трубе *8*. Стекающие по *3* и *4* капли жидкости, пройдя кольцевой зазор между *5* и *6*, отражаются кольцевой перегородкой *9* и через ее внутреннее отверстие стекают в нижнюю часть А. Одновременно с жидкостью происходит удаление различных механич. примесей газа (грязь, песок и др.). Когда жидкость, собирающаяся в нижней части А, достигнет определенного уровня, поплавок *10* через регулятор *11* с помощью сжатого воздуха, поступающего по линии *12*, приводит в действие двигатель *13* автоматич. вентиля *14* и происходит выдавливание жидкости до определенного уровня.



В. Реутский

17965 П. **Электрофильтр. Фейфель, Прохазка** (Reibungselektrofilter. Feifel Eugen, Prochazka Rudolf). Пат. ФРГ 939990, 8.03.56

Предлагается электрофильтр для очистки газов или паров от тонкой взвеси твердых или жидких в-в, частицы которых имеют электрич. заряд. Корпус *1* электрофильтра разделен на 3 части: камеру *3* для приема запыленного газа, камеру *4* для осаждения взвеси и камеру *5* для приема обеспыленного газа и окончательной его очистки. Поток загрязненного газа через штуцер *2* поступает в *3*, откуда через приспособление *14* с лопатками, придающее потоку вращательное движение, попадает в трубу *9* со щелями *10*. Труба *9*, проходящая внутри *4*, изготовляется из такого материала, чтобы при трении о ее стенки частицы пыли получали бы электрич. заряд, достаточный для их осаждения. Будучи одноименно заряженными, частицы пыли отталкиваются друг от друга и под действием центробежной силы устремляются к стенкам трубы *9* и через *10* попадают



в *4*. Здесь находится пластинчатый электрод *13*, несущий на себе заряд, противоположный заряду частиц пыли. Прохождение пыли через *10* облегчается также путем отсоса части газа из *4*. Газ отсасывается через трубу *15* вентилятором *16* и подается в *3*. Осевшая на *13* пыль периодически стряхивается и падает в бункер *11*, откуда она удаляется через разгрузочное устройство *12*. Поток предварительно очищ. газа из *4* попадает в *5*, также имеющую осадительный электрод *17*. Здесь осаждается еще некоторое кол-во пыли, и очищ.

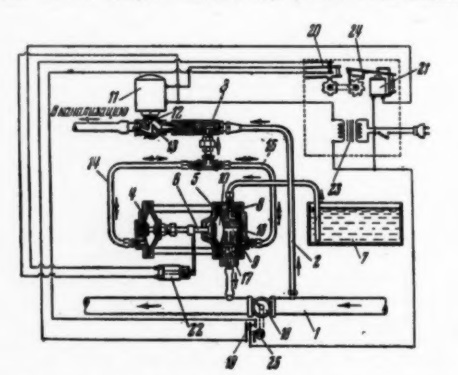
газ через штуцер *6* удаляется из электрофильтра. В одном корпусе может быть смонтировано несколько вышеописанных электрофильтров, работающих параллельно. При большой запыленности газа, последний предварительно пропускают через циклон обычного типа. Циклон монтируется совместно с электрофильтром. Н. Баскина

17966 П. Способ и устройство для электростатического разделения пылеобразной смеси двух или более веществ. **Санто, Люриг** (Verfahren und Einrichtung zur elektrostatischen Aufbereitung von staubförmigen Zwei- oder Mehrstoffgemengen. Szantho Eugen, Lührig Otto) [Metallges. A.-G.]. Пат. ФРГ 940341, 15.03.56

Способ разделения пылеобразной смеси состоит в том, что различным по составу и размерам частицам пыли сообщается разный по величине трибоэлектрич. заряд, после чего взвешенные в воздухе частицы пропускаются через поле электрич. конденсатора с электродами противоположного знака, где частицы выпадают, распределяясь соответственно своим зарядам. Подогретая и разрыхленная смесь подается шнеком *1* в приемную воронку *2*, снабженную спускной трубой *3*, вращаемой в подшипниках *4* и *5* посредством шкива *6*. Выгрузка материала из трубы *3* осуществляется на плоский диск *7*, который посредством вала *8* вращается с большой скоростью (3000—4000 об/мин.). Нижний конец *3* снабжен колпаком *9*, перекрывающим *7*. Частицам, попавшим на *7*, сообщается центробежная сила, под действием которой они отбрасываются к *9* и затем попадают в кольцевой зазор между противоположно заряженными электродами *10* и *11*. В конденсаторном поле *12* опускающиеся в виде завесы частицы пыли распределяются по сечению соответственно своим скоростям и полученным при распылении зарядам, выпадая в помещенные на дне конденсатора кольцеобразные приемники *13*. Ю. Скорецкий

17967 П. Аппарат для подачи жидкостей. Гендерсон (Fluid feed apparatus. Henderson Clark T.). Пат. США 2732069, 24.01.56

Предложен мембранный насос для пропорциональной подачи двух жидкостей (Ж). Насос работает следующим образом. Часть общего потока одной из Ж ответвляется



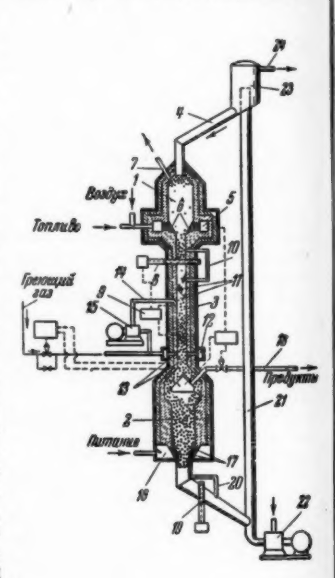
из трубопровода *1* в трубопровод *2* и поступает в эжектор *3*. За счет создаваемого вакуума диафрагмы *4* и *5*, соединенные с общим штоком *6*, перемещаются влево. В это время происходит всасывание добавляемой Ж из сосуда *7* по каналам *8* и *9* в камеру *10*. Затем электрич. цепь, управляющая соленоидом *11*, размыкается и клапан *12* опускается на седло *13*, вследствие чего давление Ж в трубах *14* и *15* повышается и диафрагма *16* запирает вход в *10*, а *4* и связанная с ней *5* перемещается вправо (период нагнетания); при этом добавляемая Ж из *10* выталкивается через обратный клапан *17*. Автоматич. контроль кол-ва Ж, протекающей через *1*, для пропорционального добавления в нее дозируемой Ж осуществляется благодаря механич. связи расходомера *18* с двойным переключателем *19* через кулачок *25*. Переключатель *19* в свою очередь связан электрич. цепью со вторым двойным переключателем *20* и с электромагнитной катушкой *21*, в одну цепь с которой входит выключатель *22*. Питание электрич. схемы осуществляется через понижающий трансформатор *23*. При перемещении *6* вправо *22* размыкает цепь катушки *21*, что вызывает отпускание рычага *24*, вследствие чего происходит замыкание второй пары контактов переключателя *20*. К моменту окончания нагнетательного хода *25* успевает повернуться на 180°. При этом включается вторая пара контактов переключателя *19* и замыкается цепь соленоида *11*, а *12* втягивается внутрь катушки соленоида, вследствие чего начинается обратный ход *6*. В. Реутский

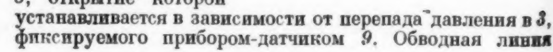
17968 П. Теплопроводная мастика. Райт, Хансон (Heat conductive mastic. Wright Charles, Hanson Warren A.) [Seeger Refrigerator Co.]. Пат. США 2717839, 13.09.55

Мастика состоит из 52—66 вес. % MgO и 48—34% масла, преимущественно минер., имеющего вязкость в пределах 80—220 сек. по универсальному вискозиметру Сейболта при т-ре 100°. Т. Колач

17969 П. Теплообменник с гранулированными твердыми частицами. Бегли, Мак-Интайр (Pebble heat exchanger and process. Begley John W., McIntire Robert L.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2735880, 21.02.56

Реакционный аппарат для осуществления р-ции в газовой фазе при повышенной т-ре в псевдоожиженном слое гранулированных твердых частиц (ГТЧ) состоит из нагревателя ГТЧ *1*, реакционной камеры *2* и соединяющего их вертикального канала *3*. ГТЧ поступают в *1* сверху по трубопроводу *4* и, двигаясь под действием силы тяжести вниз нагреваются до требуемой т-ры горячими продуктами сгорания газообразного или жидкого топлива, которое вводится в смеси с воздухом в камеру сгорания *5*, сообщающуюся с *1* каналами *6*; продукты сгорания, отдавшие свое тепло ГТЧ, выводятся из *1* через патрубок *7* в атмосферу. Поток нагретых ГТЧ, поступающий из *1* в *3*, регулируется автоматически заслонкой *8*, открытие которой





устанавливается в зависимости от перепада давления в *3*, фиксируемого прибором-датчиком *9*. Обводная линия

10 служит для перетока газов из *3* в *1* помимо отверстия в *8*, что улучшает условия регулирования потока ГТЧ. Наклонные перегородки *11* в *3* содействуют перемешиванию ГТЧ и выравниванию т-ры; с этой же целью в нижнюю часть *3* через коллектор *12* и каналы *13* вводится горячий газ, обладающий большой теплопроводностью (напр., водород). Этот газ отсасывается по линии *14* вентилятором *15* и возвращается в *12*. Указанные меры обеспечивают одинаковую т-ру потока ГТЧ, поступающего в *2*, что создает благоприятные условия для протекания р-ции. Смесь газообразных реагентов поступает в *2* через коллектор *16* и каналы *17* в нижней части *2*, а продукты р-ции выводятся по трубопроводу *18*. Поток ГТЧ регулируется автоматич. заслонкой *19* с обводной линией *20*. Подача ГТЧ на верх аппарата производится газлифтом *21*; инертный газ нагнетается газодувкой *22*. Для отделения ГТЧ служит сепаратор *23*; инертный газ выводится через патрубок *24*. Ю. Петровский

17970 П. Теплообменник с гранулированными твердыми частицами. Форкел (Pebble heat exchange chamber. Forkel Curt E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2729548, 3.01.56

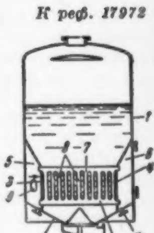
Предложен усовершенствованный теплообменник с зернистым теплоносителем для получения постоянной т-ры в реакционной камере, для охлаждения продуктов р-ции или для достижения постоянного времени контакта газа с твердым теплоносителем. Установка состоит из двух камер, расположенных одна над другой. Зернистый теплоноситель подогревается в верхней камере за счет непосредственного соприкосновения с дымовыми газами и перетекает в нижнюю реакционную камеру, откуда охлажд. теплоноситель транспортируется вверх и снова вводится в цикл. Теплоноситель рекомендуется применять с диам. частиц 3—25 *мм*. Л. Акопян

17971 П. Контактный холодильник для газа. Хедберг (Gas cooling contact apparatus. Hedberg Carl W. J.) [Research Corp.]. Канад. пат. 511876, 12.04.55

Холодильник состоит из кожуха *1*, внутри которого размещена цилиндрич. контактная камера *2*, открытая снизу. Горячие газы поступают в *2* сверху по трубе *3* и охлаждаются водой, которая вводится в *2* через разбрызгивающие устройства *4*; затем охлажденные газы движутся вверх в кольцевом пространстве между *1* и *2* и выводятся через патрубок *5*. Для регулирования состояния газов на выходе из *1* служит обводная линия *6*, по которой некоторое кол-во горячих газов вводится непосредственно в нижнюю часть *1* помимо *2*; соотношение газовых потоков регулируется заслонкой 7. Ю. Петровский

17972 П. Цилиндрический вакуумный выпарной аппарат, применяемый в сахарной промышленности. Шмоле (Zilindrischer Vakuumkocher, | insbesondere für die Zuckerindustrie. Schmole Hans) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf A.-G.]. Пат. ФРГ 923660, 14.02.55 [Z. Zuckerind., 1955, 80, № 4, 200 (нем.)]

В цилиндрич. корпусе *1* с конич. днищем *2* устроены две перегородки *3* и *4*, которые в сечении греющей камеры отгораживают два сегмента *5* и *6*. Между *3* и *4* смонтирован ряд вертикальных плоских греющих элементов, состоящих из горизонтальных коллекторов *7* и вертикальных трубок *8*. Греющий пар поступает по трубе *9*, конденсат удаляется по трубе *10*. Предлагаемая конструкция обеспечивает хорошую циркуляцию выпариваемого р-ра и эффективный теплообмен. А. Ровинский


К реф. 17972

17973 П. Ректификация жидких смесей. (Rectification of liquid mixtures) [Montecatini Soc. Generale Per L'Industria Mineraria E. Chimica]. Англ. пат. 737453, 28.09.55

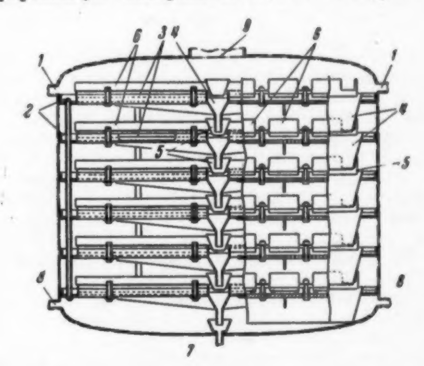
Смесь метанола и воды поступает из сборника в нагреватель, откуда она частично направляется в середину ректификационной колонны, а частично в испаритель, из которого пары поступают в верхнюю часть колонны. В змеевик куба колонны поступает водяной пар. Дистиллат отбирается в парообразном состоянии: одна его часть после конденсации выводится как продукт, вторая — возвращается в колонну в качестве флегмы, третья — в виде пара поступает в термокомпрессор, где подвергается сжатию, сопровождающемуся соответствующим повышением т-ры, что позволяет использовать ее для испарения исходной смеси в испарителе. Конденсат, полученный в испарителе, стекает в сборник, откуда насосом подается на орошение колонны. Ю. Петровский

17974 П. Ректификационная колонна. Каппельхофф (Fraktionierkolonne od. dgl. Kappelhoff Wilhelm) [Heinrich Koppers G. m. b. H.].Пат. ФРГ 940286, 15.03.56

Конструкция тарельчатой ректификационной колонны отличается применением свободно устанавливаемых тарелок, герметизируемых при помощи гидравлич. затвора, принцип действия которого ясен из рисунка В. Коган

17975 П. Ректификационные колонны (Distillation columns) [A. P. V. Co., Ltd.]. Англ. пат. 704405, 24.02.54

Описана конструкция колонны с ситчатыми тарелками (Т), обеспечивающими интенсивное взаимодействие газа и жидкости (Ж). Ж вводится на верхнюю Т через штуцеры *1*, попадает в кольцевой канал *2*, идущий по краю Т, заполняет его и переливается на рабочую перфорированную поверхность *3*, по которой течет

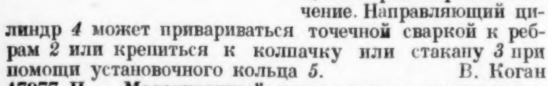


взаимодействуя с поднимающимися парами, к середине Т, где по диаметру расположен переливной стакан *4* (левая и правая части рисунка представляют разрез колонны взаимно перпендикулярными плоскостями). Через *4* Ж поступает в затвор *5*, заполнив который, переливается в ряд открытых сверху каналов-желобов *6*, перпендикулярных оси *5* (совпадающей с осью *4*), и

течет по ним к *2*, а оттуда поступает вышеуказанным способом на рабочую поверхность Т. С нижней Т Ж выводится через штуцер *7*. Пар вводится через штуцеры *8*, проходит через отверстия в Т, где контактирует с Ж, и выводится через штуцер *9*. Ю. Петровский

17976 П. Колпачки для массообменных устройств. Хальтмейер (Glocke für Austauscheinrichtungen. Halmeier Alfred) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 936032, 1.12.55

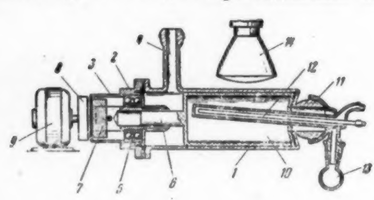
При применении колпачков *1*, имеющих на наружной поверхности расположенные по спирали направляющие ребра *2* для приведения во вращательное движение пара и жидкости в пространстве, ограниченном стаканом *3*, часть пара, особенно при больших его скоростях, движется, минуя направляющие ребра.



Патентуется устройство цилиндра *4*, обеспечивающего направление всего пара под ребра *2*, имеющие корытообразное сечение. Направляющий цилиндр *4* может привариваться точечной сваркой к ребрам *2* или крепиться к колпачку или стакану *3* при помощи установочного кольца *5*. В. Коган

17977 П. Молекулярный дистиллятор с вращающимся испарителем. Шейвел, Заугг (Rotary molecular vacuum still. Shavel John, Zaugg Harold E.) [Abbott Lab.]. Пат. США 2695871, 30.11.54

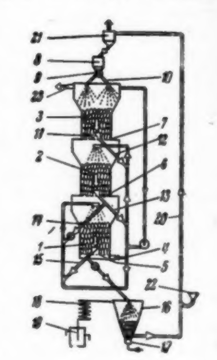
Предлагается конструкция молекулярного дистиллятора с пленочным распределением жидкости по поверхности вращающегося испарителя. Аппарат состоит из цилиндра *1*, герметически закрытого массивной крышкой *2* с колпаком *3* из немагнитного материала и снабженного трубкой *4* для присоединения к вакуумной системе.



В *2* смонтирован шариковый подшипник *5*, поддерживающий вал *6*. На одном конце *6* укреплен диск *7* магнитной муфты; другой диск муфты *8* смонтирован на валу мотора *9*, который вращает вал *6*. На другом конце *6* укреплен цилиндрич. испаритель *10*. На *1* с помощью шаровой головки *11* плотно укреплен конденсатор *12*, расположенный наклонно и снабженный сборником дистиллата *13*. Дистиллятор обогревается источником лучистой энергии *14*. А. Ровинский

17978 П. Адсорбционная установка для извлечения паров из газов. Пашке, Еникке (Adsorptionsverfahren zur Gewinnung von Wertstoffen aus Gasen. Paschke Erhard, Jaenicke Max). Пат. ГДР 10967, 12.12.55

В аппарате предусмотрена адсорбция в псевдоожиженном слое с вихреобразным движением взвеси, а также орошение адсорбционного объема распыленным адсорбентом (А) и противоточное движение газовой смеси. Эти условия обеспечивают быстрое достижение адсорбционного равновесия, эффективное обогащение А сорбируемым компонентом и позволяют применять различные А (угольная пыль, отходы коксового произ-ва). Непрерывно действующий аппарат состоит из секций *1*, *2* и *3*. Сырая газовая смесь подается по трубе *4* и проходит аппарат снизу вверх через разделительные решетки *5*, *6* и *7*. Мелкораздробленный А из бункера *8* через питатель *9* и распылительное устройство *10* поступает в *3*, где потоком газа поддерживается в вихреобразном движении. Часть А постепенно выводится из *3* через сопло *11* и по трубе *12* поступает на орошение *2*. Из *2* А частично вновь возвращается в ту же секцию по трубе *13*, а частично — по трубе *14* в *1*. Из *1* часть А возвращается по трубе *15* в эту же секцию, а основная масса его удаляется в регенератор *16*. Регенерация осуществляется горячим воздухом или газом, который подается по трубе *17* и также переводит А в псевдоожиженное состояние. Регенерирующий газ вместе с извлеченными из А парами проходит через теплообменник *18*, где пары конденсируются, и влагоотделитель *19*. Регенерированный А газлифтом по трубе *20* подается в *8*; по пути он охлаждается и проходит сепаратор *21*, где отделяется от транспортирующего его газа. Свежий А подается в установку через питатель *22*. Очищенный в аппарате газ отводится по трубе *23*. А. Равинский

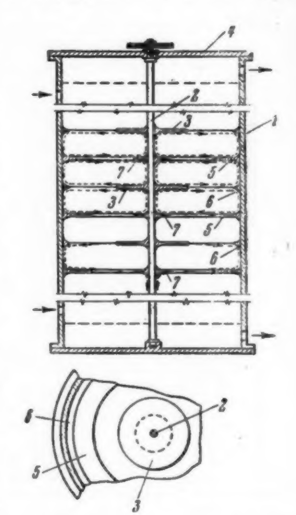


17979 П. Ионообменный процесс и аппарат для его осуществления (Ion-exchange process and apparatus) [Permutit Co. Ltd.]. Австрал. пат. 165692, 3.11.55

При проведении ионообменных р-ций между жидкостью и гранулированным материалом последний поддерживается обрабатываемой жидкостью в состоянии псевдоожижения, что турбулизирует поток и интенсифицирует обмен. Ю. Петровский

17980 П. Контактный аппарат с вращающимися дисками. Питерс (Contact apparatus with rotating discs. Pieters Willem Johan) [Shell Development Co.]. Пат. США 2729544, 3.01.56

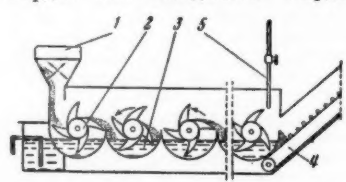
Аппарат для контактирования несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей, а также жидкостей и газов или тонко измельченных твердых частиц, состоит из вертикального цилиндрич. кожуха *1*, по оси которого проходит вал *2* с насаженными на него тонкими сплошными дисками *3*. Вал *2* выведен через верхнюю крышку *4* и приводится во вращение или непосредственно от мотора, или через ременную передачу. На внутренней поверхности кожуха *1* расположены кольцевые перегородки *5* и *6*, которые, так же как и небольшие диски *7* на валу *2*, служат для направления контактирующих фаз. Соотношение диаметров кожуха *1* и дисков *3* может превышать 5 : 1 и доходить до 10 : 1, а соотношение диаметра кожуха *1*



и высоты секций, ограниченной смежными перегородками *5*, должно по возможности находиться в пределах (8 : 1) — (20 : 1). Скорость вращения *2* обычно ⩾ 1000 об/мин и до нескольких тысяч об/мин, причем она повышается с уменьшением нагрузки по жидкости. При использовании аппарата для экстракции в системе жидкость — жидкость (основное его назначение) перед пуском он заполняется сплошной фазой; затем, при вращении вала, вводится вторая фаза, которая и диспергируется с помощью дисков *3*. Разность плотностей жидкостей при экстракции должна превышать 0,02 *г/см*³, а желательно, чтобы она составляла ⩾ 0,08 *г/см*³. Ю. Петровский

17981 П. Противоточный экстрактор. Фитс, Лоу (Counter-current solvent extractor. Fitts George R., Low Frederick G.) [Read Standard Corp.]. Канад. пат. 508852, 4.01.55

Патентуется аппарат для проведения экстракции в системе твердое тело — жидкость. Твердый измель-



ченный материал подается в воронку *1* и с помощью мешалок *2* перемещается из одной экстракционной камеры *3* в другую. На другом конце аппарата твердый материал выводится конвейером *4*. Р-ритель подается через трубопровод *5* и движется противотоком к твердому материалу. К. Сакодынский

17982 П. Сатуратор. Ланс (Carbonator. Lance Harold E.) [Temprite Products Corp.]. Пат. США 2735665, 21.02.56

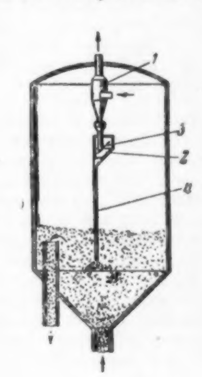
Описан вертикальный цилиндрич. сатуратор (С), внутри которого соосно расположена труба, приваренная верхним концом к крышке С. К нижнему концу трубы, который находится на некотором расстоянии от днища аппарата, приварена кольцевая отбойная тарелка (ОТ), установленная с небольшим кольцевым зазором относительно кожуха С. Кроме того, в крышку вварена вертикальная труба для удаления насыщ. жидкости. Нижний конец вертикальной трубы, находящийся под ОТ, изогнут на 90° в сторону оси С. Жидкость под давл. 8,4—11,2 *ати* и CO_2 под давл. 5,6 *ати* подаются в С через обратные резиновые клапаны, смонтированные в крышке. При этом жидкость узкой струей направляется на ОТ, что приводит к интенсивному пенообразованию и быстрому растворению CO_2 в пространстве над ОТ между кожухом и трубой. Насыщ. жидкость через кольцевой зазор перетекает в пространство под ОТ, где происходит сепарация нерастворившихся пузырьков CO_2, и по вертикальной трубе удаляется из С. Выделившийся CO_2 поднимается по трубе и через боковое отверстие возвращается в пространство над ОТ. В трубе смонтированы 2 вертикальных угольных электрода, служащих датчиком системы автоматич. регулирования уровня жидкости в С. С изготовлен из нержавеющей стали и при небольших габаритах (диам. 90, высота 230 *мм*) обеспечивает производительность 450 *л/час*. Нерастворенный CO_2 в готовом продукте отсутствует. Б. Сумм

17983 П. Сатуратор. Эверт (Carbonator. Evert Orville F.). Пат. США 2735720, 21.02.56

Описан горизонтальный цилиндрич. сатуратор (С), снабженный устройством для диспергирования жидкости в находящийся под давлением CO_2. Устройство смонтировано на бобышке, расположенной в середине верхней части С, и состоит из погруженной внутрь С трубки, к нижнему концу которой прикреплен блок с 2 или 4 диаметрально расположенными соплами. Перед выходными отверстиями сопел внутри блока помещены цилиндры с резьбой на их боковой поверхности для завихрения потока жидкости, что обеспечивает высокую степень диспергирования. Уровень жидкости в С поддерживается автоматически на 30—50 *мм* ниже сопел. К трубке через гайку, ввернутую в бобышку, подведены трубки для подвода жидкости, подачи CO_2, отсасывания воздуха из С и присоединения предохранительного клапана. Насыщ. жидкость отбирается из нижней части С. При больших размерах С предусматривается монтаж нескольких устройств. Б. Сумм

17984 П. Устройство для удерживания катализатора. Брук (Catalyst backflow prevention device. Brooke Jesse M.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2698224, 28.12.54

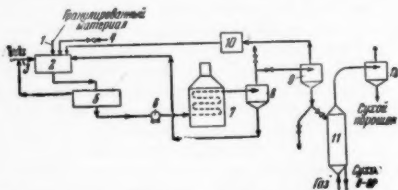
Предложено усовершенствованное устройство для удерживания катализатора в контактной зоне аппарата, служащего для контактирования газа или жидкости с псевдоожиженным слоем катализатора. Устройство позволяет отделять твердые частицы катализатора от газа (жидкости) и вновь возвращать их в зону контакта. Отделение твердых частиц происходит в верхней части устройства с помощью циклона *1*. Средняя часть устройства *2* снабжена клапаном *3* для удерживания накапливающихся в нижнем конце верхней части устройства твердых частиц до тех пор, пока их вес не превысит определенной величины, после чего *3* открывается, и твердые частицы катализатора сбрасываются по трубе *4* в плотную часть псевдоожиженного слоя катализатора. *3* снова закрывается как только вес частиц катализатора в нижнем конце верхней части устройства вновь упадет ниже определенной величины. В. Реутский



17985 П. Процесс тонкого измельчения твердых веществ. Истман, Гочер (Process for pulverizing solid materials. Eastman Du Bois, Gaucher Leon P.) [The Texas Co.]. Пат. США 2735787, 21.02.56 (англ.)

Процесс тонкого измельчения гранулированных твердых в-в (угля, известняка, гипса, мела, глины, мергеля, талька, барита) и последующей сушки, характеризующейся пониженными энергетич. затратами, заключается в предварительном образовании суспензии и последующем ее нагревании с образованием пара, что сопровождается разрушением и истиранием твердых частиц. Для образования суспензии используются различные жидкости: вода, спирты, гликоли, дифенил, четыреххлористый углерод. Гранулированные твердые частицы (ТЧ) по линии *1* вводятся в смеситель *2*, куда по линиям *3* и *4* подаются вода и спец. добавки (твердые в-ва, смачивающие агенты и т. п.); размер ТЧ в поперечнике не должен превышать 1/3 диаметра трубопроводов, но предпочтительнее, чтобы он составлял ⩽ 6 *мм*. Применяемая вода умягчается во избежание отложения кальциевых солей. Соотношение воды и ТЧ, необходимое для образования суспензии, обычно < (2 : 1); чаще всего оно равно 1 : 1, а миним. кол-во жидкости в суспензии равно 35%. Смесь воды и ТЧ переводится в сепаратор *5*, откуда избыток воды возвращается в *2*, а суспензия

подается насосом *6* в нагревательную трубку *7*. Скорость перемещения суспензии 0,15—3 *м/сек*, в большинстве случаев $\sim$0,3 *м/сек*. При нагревании в *7* происходит парообразование, сопровождающееся разрушением ТЧ, а быстрое перемещение ТЧ вызывает



их истирание: скорость в-ва в *7* достигает 30 *м/сек*, а в некоторых случаях 75 *м/сек*. Нагревание *7* осуществляется газовыми горелками или форсунками. Измельченные ТЧ из *7* направляются в классификатор *8*, где отделяются оставшиеся крупные ТЧ: они возвращаются в *2*. Измельченные ТЧ поступают в сепаратор *9*, где отделяются пары, направляющиеся в скруббер *10*, а ТЧ направляются в сушилку *11*. Сушка ТЧ осуществляется в псевдоожиженном состоянии сухим инертным газом, который вводится в *11* снизу; сухой продукт выводится снизу, а наиболее мелкие ТЧ, увлеченные газовым потоком, отделяются в сепараторе *12*. Ю. Петровский

См. также: Гидродинамич. процессы: очистка газа от сернистых соед. 16079; фильтры для очистки газов 18034. Тепловые процессы, применение теплового насоса 16404; тепловые процессы во вращающихся печах 16427; теплоизоляционный материал 16457; перегонка морской воды 16559. Процессы массопередачи: кристаллизация ксиленолов 14671; адсорбция компонентов жидких смесей 14958; сушилка для керамич. изделий 16398; сушка дымовыми газами 16402; экстракция фенолов у каменноугольной смолы 16600; ректификация смесей аминов жирного ряда 16785; сушка опилок 17378; экстракция масел 17513; экстракция масел и жиров 17571

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я Феста.*

17986. Развитие электроники и оборудования с радиоактивными источниками. Ганьан (Développement de l'electronique et de l'instrumentation nucléaire. Gagnant L.), Mesures et contrôle industr., 1955, **20**, № 218, 479—492 (франц.)

17987. Автоматическое регулирование процессов. Измерение. д'Омбрейн (Automatic process control. Measurement. d'Ombrain G. L.), Process Control and Automat., 1956, **3**, № 2, 63—65 (англ.)

Обзор чувствительных элементов пневматич. и электронных регуляторов. Приведены принципы силовой компенсации и обратной связи по перемещению. К чувствительному элементу предъявляются следующие требования: 1) точность; 2) воспроизводимость; 3) быстродействие; 4) большой срок службы; 5) линейность. И. Ихлов

17988. Преобразователь измеряемого значения и измеряемой величины. Замаль (Meßwert- und Meßgrößen-Umformer. Samal E.), Regelungstechnik, 1956, **4**, № 2, 28—32 (нем.; рез. англ.)

Описание общих принципов построения преобразователей, их статич. и динамич. характеристик. К. Шелапутин

17989. Электрогидравлическое позиционирование. Гейер (Elektrohydraulic position control. Geyer L. H.), Instrum. and Automat., 1956, **29**, № 8, 1540—1542 (англ.)

Точное регулирование положения (позиционирование) при помощи механико-гидравлич. устройств не удовлетворяет современным требованиям. Применение электрогидравлич. позиционеров значительно понижает статич. и динамич. ошибки и уменьшает нагрузку, вызываемую позиционером, на входной элемент. Электрич. омич. датчики имеют разрешающую способность $<$1,2 μ и динамич. погрешность $<$0,0002 сек. Уменьшение динамич. ошибок достигается включением интегрирующих и дифференцирующих RC контуров в цепь усилителя системы. Повышение порога чувствительности может быть получено путем введения дополнительного слабого сигнала переменного тока. Указанные преимущества достигаются за счет повышения сложности и стоимости оборудования. И. Ихлов

17990. Дистанционный указатель уровня для установок, отапливаемых нефтью. Фер (Ölstandsfernanzeiger als wichtige Kontrollgeräte für Ölfeuerungsanlagen. Fehr E.), Sanit. Technik, 1956, **21**, № 9, 359, 364 (нем.)

Приводятся данные, характеризующие погрешность в измерении кол-ва нефти в хранилищах в зависимости от их геометрии. Указывается, что в Германии 18% всех установок, отапливаемых нефтью, снабжены дистанционными указателями уровня нефти, а в остальных установках применяют мерные штоки. И. Ихлов

17991. О поверке грузопоршневых манометров. Долинский Е. Ф., Измерит. техника, 1956, № 4, 79—80

Основная цель поверки поршневого манометра методом сличения с образцовым прибором вышестоящего разряда заключается в определении рабочей площади. Предлагается новый метод контроля неизменности рабочей площади, позволяющий отказаться от периодич. поверок. Метод основан на измерении скорости опускания поршня. Приведены расчеты, обосновывающие данный метод. И. Ихлов

17992. Элементы производственных процессов. Регуляторы давления газа. I. Кемпбелл (Elements of field processing. Back-pressure and pressure-reduction control — 1. Campbell John M.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 67, 116—117 (англ.)

Кратко описаны регуляторы давления «до себя» и «после себя» (редукторы) с уравновешиванием грузом или пружиной. Указываются основные особенности этих типов регуляторов. И. Ихлов

17993. Дроссельный стабилизатор давления для газов и жидкостей. Маслов В. Н., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 8, 1001

Разработан стабилизатор давления с упругой мембраной. Стабилизатор состоит из тройника, с одной стороны которого натянута резиновая мембрана, а с другой — вставлен капилляр. При повышении давления на входе стабилизатора мембрана прогибается и приближается к капилляру, уменьшая его проходное сечение. С помощью этого стабилизатора было получено стабильное давление, равное 5, 17 и 30 *мм* рт. ст. при изменении давления на входе от 80 до 170 *мм* рт. ст. И. Ихлов

17994. Самокомпенсирующийся автоматический денситометр (СКАД). Смит, Розенберг (The scad instrument. Smith P. D. P., Rosenberg D.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 6, 140—142 (англ.)

Для определения оптич. плотности рентгеновских снимков и густоты окраски жидкостей разработан прибор, основанный на компенсационном принципе. В при-

боре луч света делится на 2 части, одна часть проходит через испытуемую пленку или жидкость, а 2-я — через оптич. клин. В случае рентгеновской пленки клин представляет собой такую же пленку, но засвеченную (через клин из слоновой кости) при постепенно увеличивающейся интенсивности рентгеновских лучей. В случае колориметрирования жидкости клином служит жидкость, аналогичная исследуемой, но помещенная в кювету клиновой формы. Оба луча света поочередно попадают на один фотоэлемент, напряжение которого усиливается и приводит в движение балансирный мотор, двигающий клин в сторону уравнивания обоих световых потоков. Искомая плотность определяется по положению клина. Этим методом можно довольно точно определить плотность костей при рентгенографировании, так как обе пленки исследуемого предмета и клина получаются одновременно и проявляются тем же проявителем. И. Ихлов

17995. **Измерение расхода жидкости электромагнитным методом.** Никитин Б. И., Приборостроение, 1956, № 7, 13—15

Приведено краткое описание принципа измерения расхода жидкости, основанного на законе электромагнитной индукции. При движении электропроводной жидкости по трубопроводу, помещенному в магнитное поле, в ней индуктируется э. д. с., пропорциональная индукции магнитного поля, внутреннему диаметру трубопровода и средней скорости протекания жидкости. Трубопровод изготовлен из изоляционного материала, чтобы индуктируемая в жидкости э. д. с. не закорачивалась через стенку трубы. В зависимости от свойств измеряемой жидкости для этой цели используются тефлон, резина, эбонит и другие материалы. Измерительные электроды вводятся в стенки трубопровода диаметрально противоположно, в одном поперечном сечении, заподлицо с внутренним диаметром трубы. К ним подключается высокочувствительный вторичный прибор с высоким входным сопротивлением, и шкала градуируется в единицах скорости или расхода. Проводимость жидкости должна быть не ниже 10^{-5}—10^{-6} *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$, что соответствует проводимости водопроводной воды. Шкала прибора равномерна во всем диапазоне измерений, что позволяет использовать ее целиком, начиная от нуля. Прибор не создает препятствий прохождению жидкости и не вызывает потери давления. Его показания не зависят от плотности, вязкости, т-ры и типа электропроводной жидкости, а также от характера потока и статич. давлений в системе. Рассмотрены вопросы, связанные с разработкой электромагнитных расходомеров с использованием постоянных и переменных магнитных полей. М. Людмирский

17996. **Электрические индукционные расходомеры.** Кацнельсон О. Г., Эдельштейн А. С., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 3, 332—336

Обзор. Принцип действия различных конструкций индукционных расходомеров, основанных на законе электромагнитной индукции. Рассматриваются достоинства и недостатки приборог постоянного и переменного магнитного поля, причины возникновения и методы устранения различного рода помех. Дается подробное описание схемы электронного устройства для питания электромагнита и схемы предварительного и конечного усилителей индукционного расходомера, предназначенного для измерения расходов до 50 *мл* в 1 мин. азотной к-ты и других жидкостей. На показания расходомера не оказывает влияния характер потока, т-ра, вязкость, давление и плотность среды. Прибор имеет линейную шкалу и обладает малой инерцией. М. Людмирский

17997. **Приборы для измерения быстропеременного расхода жидкости.** Катыс Г. П., Измерит. техника, 1956. № 4, 87—91

Обзор малоинерционных расходомеров (Р). Приведены описания принципа действия следующих приборов: 1) турбинных Р с электромагнитным и фотоэлектрич. счетом оборотов турбинки или тангенциальной крыльчатки; 2) массового Р, основанного на использовании ускорения Кориолиса; 3) ультразвукового Р; 4) ионизационного Р, в котором измеряется время перемещения ионизированного объема от источника ионизации до приемного устройства; 5) индукционного (электромагнитного) Р, где измеряется э. д. с., наведенная в движущейся жидкости под действием магнитного поля. Производится сравнение указанных типов Р. Наиболее перспективными являются индукционные и ультразвуковые Р. И. Ихлов

17998. **Автоматические анализаторы производственных потоков.** Уэрри (Automatic process-stream analyzers. Wherry T. C.), Canad. Chem. Process., 1956, 40, № 6, 115—116, 118, 120; Oil and Gas J., 1956, 54, № 56, 125—126, 129 (англ.)

Рассматриваются: 1) избирательные методы автоматич. анализа; 2) неизбирательные методы; 3) новейшие методы. К 1-й группе относятся методы: ИК- и УФ-поглощения; поглощения и флуоресценции рентгеновских лучей; электрометрич. титрования; масс-спектрометрии; физ. измерения хим. р-ций. Ко 2-й группе — методы с измерением плотности, вязкости, теплопроводности, электропроводности, цвета, диэлектрич. постоянной и коэфф. преломления света. К новейшим методам следует отнести методы парамагнитного и ядерного резонанса, поглощения микроволн и хроматографии. Из приборов, работающих по методам 1-й группы, наибольшее распространение получили ИК-анализаторы. Выпуск этих приборов в США достигает 200 шт. в год и к настоящему времени выпущено до 1000 шт. Масс-спектрометры не получили широкого распространения по причинам взрывоопасности. В качестве примера использования масс-спектрометра приводится измерение H_2S и SO_2 в хвостовых газах рекуперации серы. Методы с использованием хим. р-ции особенно пригодны для измерения микроконцентрации. Так, применяя реагент, меняющий свой цвет под действием O_2, можно получить прибор со шкалами от 0—50 до 0—500 млн. долей O_2, при хорошей избирательности. Наиболее простыми являются приборы 2-й группы и их применение рекомендуется для бинарных смесей или если смесь можно считать бинарной. Методы радиоспектроскопии применяются для лабор. целей и слишком сложны для производственных анализов. Хроматографич. методы достаточно просты и удобны, однако для целей производственного анализа необходимо разработать непрерывный прибор. Основой правильного функционирования анализаторов является соответствующий выбор точки отбора и подготовка газа или жидкости для анализа. Во многих случаях это составляет бо́льшие трудности, чем разработка самого прибора. И. Ихлов

17999. **Селективное измерение концентрации газа в многокомпонентной смеси.** Стрейндж (Selective measurement of gas concentration in a multicomponent mixture. Strange John P.), Iron and Steel Engr, 1956, 33, № 8, 158, 161—162 (англ.)

Термокондуктометрич. метод анализа газов не является селективным и поэтому может применяться только к бинарным смесям или, в случае многокомпонентных смесей, только при малых изменениях конц-ии неизмеряемых компонентов. Применяя в газоанализаторе 2 типа камер, из которых одна пара обычная с узкими каналами, вследствие чего отсутствует тепловая конвекция, а во 2-й паре полость настолько увеличена, что эта конвекция существует, можно получить селективный прибор. Описан такой прибор для анализа C_2H_4O в смеси с CO_2 и воздухом. Т-ра в камерах подо-

брана так, что изменение конц-ии CO_2 от 50 до 100% практически не влияет на показания прибора. Приведены диаграммы, показывающие работу обеих пар камер в отдельности и в случае их объединения в один мост. При миним. диапазоне измерения в 10% H_2, CO_2 или CH_4 в смеси этих трех газов с воздухом или N_2 можно получить точность $\pm 2\%$ от диапазона шкалы при условии, если колебания содержания остальных компонентов не превышают $\pm 5\%$ от их конц-ии.
И. Ихлов

18000. Автоматическое регулирование вторичного воздуха в процессе горения. Перри (Automatic control of secondary air in combustion. Perry M. G.), Engineering, 1956, 182, № 4722, 304—306 (англ.)

Разработан и испытан в лаборатории прибор для измерения конц-ии O_2 в топочных газах. Прибор может служить измерительным элементом для автоматич. регулирования и основан на термохим. принципе. Исследуемый газ подается в горелку, в которой с большим недостатком O_2 горит светильный газ. Наличие O_2 в исследуемом газе повышает кол-во тепла, выделяемого пламенем горелки, вследствие чего происходит удлинение Al-трубки, нагреваемой этим пламенем. Удлинение конца трубки через рычажную систему передается на стрелку индикатора, или оно может непосредственно управлять пропорциональным регулирующим элементом.
И. Ихлов

18001. Количественный анализ каскадного регулирования. Франкс, Уэрли (Quantitative analysis of cascade control. Franks R. G., Worley C. W.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1074—1079 (англ.)

Проведены испытания с целью сравнения качества регулирования при обычном и каскадном регулировании. На электрич. модельной установке объект представлен 2 последовательно соединенными секциями. 1-я — из 3 элементов 1-го порядка с постоянными времени: $T_1 = 10$ сек., $T_2 = T_3 = 1$ сек. 2-я — из 2 элементов, причем постоянные времени этой секции устанавливались: T_a — 0, 2, 5, 10, 30, 50 и 100 сек., а $T_b = 0{,}1\ T_a$. «Регулятор» составлен из 2 звеньев соответственно изодромной части регулятора и узла предварения. Выходной сигнал «регулятора» ограничен соответственно ограничениям выходного сигнала пневматич. регулятора. Коэфф. усиления всех элементов равен 1. Критерием качества регулирования принят $\int_0^t t\cdot|\varepsilon|\cdot dt$, где t—время; ε—арифметич. разность между действительным и заданным мгновенными значениями выходного параметра регулируемого объекта. При испытаниях возмущающие сигналы прилагались в 2 точках: 1) ко входу «объекта» (5% максим. значения выходного параметра); 2) между секциями «объекта» (20%) и 3) между звеньями «регулятора» для иммитации возмущения заданного значения (5%). Результаты испытаний, приведенные в виде графиков, показали следующее: 1. В пусковом режиме каскадное регулирование не дает существенных улучшений процесса регулирования, так как 95% процесса происходит в нелинейной области. По-видимому, при бо́льших коэфф. усиления системы эффективность каскадного регулирования будет выше. 2. При возмущении заданным значением максим. увеличение качества регулирования при каскадном регулировании (5 раз) получается при равенстве главных постоянных времени обеих секций «объекта». 3. При этом же соотношении получается и максим. улучшение (9 раз) в случае возмущения на входе в «объект». 4. Наибольшую эффективность дает каскадное регулирование при возмущении между секциями «объекта». Улучшение качества регулирования в этом случае повышается при увеличении соотношения постоянных времени обеих секций и достигает 2000 при соотношении времен 1 : 10. При всех испытаниях устанавливались оптимальные настройки «регулятора». Приведен пример регулирования т-ры в реакторе путем подачи пара в нагревательную рубашку. При этом в 400 раз повышается качество регулирования при возмущениях со стороны пара. В заключении указывается, что приведенный критерий не является единственным и решающим. В некоторых случаях приходится при установке каскадного регулирования учитывать допустимые величины отклонений регулируемого параметра и экономич. факторы.
И. Ихлов

18002. Силовое действие струи на заслонку в пневматических и гидравлических управляющих органах типа сопло—заслонка. Дмитриев В. Н., Шашков А. Г., Автоматика и телемеханика, 1956, 17, № 6, 559—569

Выведена ф-ла для определения силы, действующей на заслонку, и выяснено влияние различных параметров на величину этой силы. Экспериментально проверено действие на заслонку струи масла и воздуха. Установлено, что при работе сопла на воздухе при некоторых значениях диаметра торца сопла и диаметра сверления сопла наряду с положительными (отталкивающими заслонку от сопла) возможны и отрицательные силы, направленные в сторону сопла. При этом существуют устойчивые и неустойчивые равновесия заслонки. С увеличением диаметра торца и давления питания как положительная, так и отрицательная силы растут. Поэтому, если необходимо, чтобы силы были наименьшими, надо стремиться к уменьшению давления питания и диаметра торца.
М. Людмирский

18003. Комбинированные приводы — электропневматические, электрогидравлические и пневмогидравлические. Бирд (Combination actuators — electropneumatic, electrohydraulic, pneumohydraulic. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 8, 1528—1531 (англ.)

Описаны 3 схемы электрогидравлич. и 1 схема электропневматич. приводов к клапанам. 1-я схема электрогидравлич. привода предназначена для двухпозиционного регулирования и состоит из маленького насоса, который качает масло в поршневой привод при включении питания его мотора. В конечном положении поршня давление удерживается при помощи электромагнитного и обратного клапанов. Возврат поршня происходит за счет пружины при отключении питания электромагнитного клапана. Другие 2 схемы электрогидравлич. приводов предусматривают электромагнитный преобразователь с погружной катушкой (типа динамич. громкоговорителя), которая управляет струйной трубкой или золотниковым устройством. Для точной установки клапана предусмотрена обратная связь (позиционер). Такая же система служит и для электропневматич. привода, но в этом случае между преобразователем и клапаном установлен пневматич. усилитель. Приводятся рекомендации по выбору того положения клапана, которое он должен принять при отключении питания; для управления подачей хладоагента рекомендуется нормально открытый клапан. При управлении нагревателем желательно, чтобы клапан закрывался при отсутствии питания (нормально закрытый клапан). Многие хим. произ-ва, в особенности такие, где возможно затвердевание продукта, требуют, чтобы клапан оставался в том положении, где он находился до отключения энергии. Для этой цели применяют вентили с самотормозящей передачей или спец. тормозные системы. В случае мембранного клапана можно установить спец. клапан в линии воздуха так, что при падении давления питающего воздуха эта линия запирается, вследствие чего исполнительный механизм остается на месте.
И. Ихлов

18004. Малые отверстия в металле. Уэйнтрауб, Коллар (Small-diameter holes in metal. Weintraub Murray, Kollar Gilbert R.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 10, 986—987 (англ.)

Описан способ изготовления отверстий малого диаметра в трубах. В просверленное отверстие пропускается проволока из оксидированного алюмеля диаметром, соответствующим проектируемому малому отверстию. Затем проволоку запаивают и по остывании припоя вытаскивают. В припое остается отверстие необходимого малого диаметра. К. Шелапутин

18005. Звукометрический регулятор призводительности мельницы. Крицкий Е. Л., Ненарокомов Ю. Ф., Забиров М. Г., Горный ж., 1956, № 7, 37—40

Регулируется подача материала в шаровую мельницу сухого помола. В зависимости от уровня материала, находящегося в мельнице, изменяется сила звука падения шаров, которая воспринимается электродинамич. репродуктором с алюминиевым рупором. Поток акустич. энергии преобразуется в электродвижущую силу, которая выпрямляется купроксным выпрямителем и подается на стандартный регулятор типа МРШ, Пр-54. Милливольтметр регулятора отклоняется пропорционально уровню шума мельницы и поэтому настройка регулятора сводится к установке его «флажков» на такой участок шкалы прибора, который соответствует оптимальной громкости шума мельницы. Импульсы от регулятора поступают на паузный механизм, связанный через два реле типа ЭП-41 с двумя золотниками, управляющими поступлением воздуха в пневматич. исполнительный механизм, регулирующий положение заслонки перед течкой питателя. Так как в регуляторе за основной параметр регулирования принят уровень шума, а не частотная характеристика его, то удалось значительно упростить схему регулятора, поскольку отпала необходимость в применении анализаторов частоты шумового спектра. М. Людмирский

18006. Автоматизация аммиачных холодильных установок. Кобулашвили Ш. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, 10, 101—102

18007 П. Метод и устройство для автоматического регулирования процесса непрерывного нанесения слоя на движущийся листовой материал. Джонс, Шортер (Method and means for the automatic regulation of the continuous application of specified amounts of solids or liquids to a moving sheet of material. Jones Eric H., Shorter Sydney A.) [The British Cotton Industry Research Association]. Канад. пат. 512466, 3.05.55

В предлагаемом устройстве в-во, подлежащее нанесению, подается в ванну насосом, приводимым в движение от вала, который протягивает листовой материал через ванну. Этим обеспечивается соответствие между скоростью материала и расходом наносимого в-ва. Для того, чтобы скомпенсировать унос более легких компонентов из ванны, в ней поддерживается постоянный уровень путем добавки р-рителя. Для этой цели служит вспомогательный насос, включаемый поплавковым устройством. И. Ихлов

18008 П. Метод регулирования производственных процессов, связанных с тяжелыми суспензиями или ньютоновскими жидкостями и растворами. Майер (Verfahren zur Steuerung von mit einer Schwerstoffsuspension (Trübe) oder einer echten Newtonschen Flüssigkeit bzw. Lösung arbeitenden Betriebsvorgängen. Mayer Friedrich Wilhelm) [Westfalia Dinnendahl Gröppel A.-G.]. Пат. ФРГ 937462, 5.01.56

Запатентован метод регулирования подачи жидкости (Ж) в зависимости от ее вязкости, в основе которого лежит зависимость длины параболич. струи, вытекающей из отверстия, от вязкости Ж. Соответствующая Ж подается в сосуд, снабженный переливом для поддержания постоянного уровня, свободно вытекает из него через отверстие в виде струи и попадает в приемный бак. Последний разделен поперечной перегородкой на две части, одна из которых находится ближе к отверстию, другая — дальше. Струя Ж нормальной вязкости достигает дальней половины бака, из которой отводится по назначению. В случае повышения вязкости струя сокращается, и Ж наполняет ближнюю половину бака. Предусмотренный в передней части бака поплавок при наполнении ее Ж поднимается и включает сигнал или исполнительный механизм автоматич. регулирования. В. Гриншпут

См. также: Определение толщины бумажного полотна 17432. Определение кол-ва нефти в трубопроводе 16638. Измерение кол-ва снятого молока 17717. Термистор 16030. Термопара 16062. Контроль т-ры при пастеризации молока 17663. Масс-спектрометрия в нефтяной пром-сти 16702. Автоматический pH-метр 16787. Автоматическое регулирование величины pH в пищевой пром-сти 17580. Определение влажности бумаги 17436. Приспособление для расчета выходов 17768. К.-и. приборы бумажного предприятия 17431. Контроль в мукомольном произ-ве 17612

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

18009. Обзор инструкций по технике безопасности и гигиене труда. Миронскук (Przegląd przepisów z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy. Mironczuk Albin), Ochrona pracy, 1954, 8, № 1, 31—34 (польск.)

Кратко изложены инструкции по технике безопасности и гигиене труда, опубликованные в 1952—1953 гг., при работе с медными рудами, в цинколитейных и деревообделочных цехах, в кессонах, в промышленных радиологич. лабораториях и в рыбной пром-сти. С. Яворовская

18010. Вопросы безопасности труда в нефтяной промышленности. Харден, Моррис (A study in safety. Harden C. M., Morris J. I.), Petrol. Engr., 1954, 26, № 2, B-64, B-67, B-68, B-70, B-72 (англ.)

Рассмотрены вопросы техники безопасности при добыче, хранении и переработке нефтей и нефтяных попутных газов с высоким содержанием сероводорода. М. Ф.

18011. Опасность, связанная с производством фталевого ангидрида. Рокоссовский (Zagrożenia przy produkcji bezwodnika ftalowego. Rokossowski Zbigniew), Ochrona pracy, 1956, 10, № 1, 34—37 (польск.; рез. русс.)

Отмечается токсичность фталевого ангидрида и опасность возникновения пожаров при его произ-ве. Библ. 7 назв. K. Butkiewicz

18012. Синтетические материалы и их значение в гигиене труда. Гюнтер (Die Kunststoffe und ihre arbeitsmedizinische Bedeutung. Günther O.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1956, 6, № 7, 156—160 (нем.)

Кратко описано получение и применение некоторых синтетич. материалов (см. производные каучука, крезоловые и полиамидные смолы целлон, ланцтал и др.), отмечены связанные с ними нарушения здоровья человека, которые чаще обусловлены контактом с промежуточными продуктами и примесями, реже с готовыми СМ. К. Никонова

18013. Проблема борьбы с загрязнением воздуха. Вайснер (Probleme der Luftverunreinigung. Weiβner), Industriekurier Wochenausg. Techn., und Forsch., 1956, 9, № 14, 176 (нем.)

Рассматривается проблема борьбы с загрязнением воздуха различными дымами, туманами и ядовитыми газами. Обсуждается вредное влияние этих примесей в определенных конц-иях на организм человека, на растительный и животный мир. Подчеркивается влияние метеорологич. условий на содержание примесей в атмосфере. Я. Дозорец

18014. Определение степени запыленности воздуха в шахтах и борьба с нею. Ленгер (Měření a zneškodňování prašnosti v rudných dolech a úpravnictví. Lenger V. J.), Rudy, 1955, 3, № 9, 282—286 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описаны методы и приборы для определения запыленности воздуха (термопреципитаторы, мембранные фильтры и пр.) и методы обеспыливания воздуха (осаждение частиц пыли ультразвуком, коагуляция их с помощью распыления р-ров электролитов и пр.). Библ. 15 назв. З. Бобырь

18015. Биологические методы выяснения вредного действия пылей. Поликар, Колле (Les tests biologiques pour l'appréciation pratique de la nocuité des poussières. Policard A., Collet A.), Pact,. 1954, 8, № 2, 122—125 (франц.)

Дана сравнительная оценка нескольких эксперим. биологич. методов изучения фиброгенного действия пыли. Отмечены преимущества интроперитонального метода введения пыли, как более простого и надежного. Библ. 15 назв. С. Яворовская

18016. Опасности и защитное оборудование при окраске способом электростатического распыления. Бухкремер (Hazards and protective equipment in electrostatic spray painting. Buchkremer Ing. S.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, 9, № 6, 183—185 (англ.)

Описана схема установки для окраски распылением в поле высокого напряжения (до 200 000 *в*). Указывается на возможность при этом несчастных случаев и рекомендуются меры для их предотвращения. М. Фишбейн

18017. Взрывоопасность химикалий. Схревел (Het explosiegevaar in de chemie. I. II. Schrevel W. A. K. de), Chem. weekbl., 1954, 50, № 12, 209—213; № 22, 394 (голл.)

Обзор литературы по соединениям, образующим взрывчатые смеси, условиям образования взрывов и мерам их предупреждения. Изложены правила ж.-д. перевозок взрывоопасных в-в. К. Герцфельд

18018. Типы защитных кабин. Миллер (Unit-type batch reaction cubicles. Miller John F.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 846—848 (англ.)

Описаны стальные кабины для защиты обслуживающего персонала от последствий взрывов лабор. аппаратов периодич. действия, работающих при высоких давлениях (до 5000 *ат*) и т-рах (до 450°). Защитные устройства спроектированы с учетом легкости конструкции, удобства загрузки и разгрузки аппаратов и т. п. М. Фишбейн

18019. Взрыв при перегонке тетрагидрофурана. Шурц, Штюбхен (Explosion beim Destillieren von Tetrahydrofuran. Schurz J., Stübchen H.), Angew. Chem., 1956, 68, № 5, 182 (нем.)

Описан случай взрыва, происшедший при перегонке технич. тетрагидрофурана (I) после предварительной обработки его твердым $FeSO_4$ с целью разложения перекиси I, образовавшейся при его хранении. При взрыве перегонный аппарат был полностью разрушен. Высказано предположение, что кол-во добавленного $FeSO_4$ было недостаточным для разложения всей перекиси I, которая могла дополнительно образоваться в конце перегонки. Рекомендованы меры предосторожности, которые необходимо соблюдать при перегонке I. М. Фишбейн

18020. Противопожарные мероприятия при производстве окрасочных работ. Брейдек, Форд (Fire safety in organic industrial finishing. Braidech Mathew, Ford Laurence M.), Organ. Finish., 1955, 16, № 5, 9—12, 14—16, 18—19, 21—24, 26—28 (англ.)

Изложены причины возникновения пожаров в окрасочных цехах и мероприятия по их предупреждению. К. Беляева

18021. Вентиляция цехов, в которых возможно выделение взрывоопасных и химически агрессивных газов. Рюб (Lüftungsfragen in Betrieben mit explosiven und chemische aggressiven Gasen. Rüb Friedmund), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 65, 21—23 (нем.)

Рассматриваются вопросы рационального устройства приточной и вытяжной вентиляции в произ-вах, где происходит выделение химически агрессивных газов или могут образовываться взрывчатые газо- и паровоздушные смеси (цеха травления, цинкования, окрасочные цеха и т. п.). Для изготовления вентиляционной аппаратуры применяются коррозионностойкие материалы (керамика, кислотоупорные пластмассы) или же производится покрытие металлич. аппаратуры слоем резины или эмали. М. Фишбейн

18022. Взрыв стального лабораторного автоклава. Баник (Explosion einer Stahl-Druckflasche bei einer chemischen Umsetzung in einem Laboratorium. Banik Emil), Chem. Ind., 1956, 8, № 6, Chemiearbeit, 45—46 (нем.)

Описан случай взрыва, произошедший в автоклаве при взаимодействии хлористого пропаргила с жидким аммиаком. Объяснена причина взрыва и указаны условия, которые необходимо соблюдать для безопасного проведения аналогичных р-ций. М. Фишбейн

18023. Обеспечение противопожарной безопасности шахтных выработок с помощью химических средств. Милковский, Ольпинский, Зыска (Przeciwogniowe zabezpieczenie wyrobisk kopalnianych za pomocą środków chemicznych. Milkowski W., Olpiński W., Zyska B.), Wiadom. górnicze, 1956, 7, № 5, 150—152 (польск.)

Рассмотрены причины возникновения и распространения пожаров, а также меры противопожарной защиты в шахтах. Пожарной безопасности способствует уменьшение воспламеняемости древесных материалов. Это достигается пропиткой древесины водн. р-рами препаратов, в состав которых входят сульфитные щелоки. Обработанная таким образом древесина выдерживает, не загораясь, нагрев до 700°. Пропитка предохраняет также древесину от гниения. С. Яворовская

18024. Проектирование и изготовление защитных приспособлений. Портер, Лобо, Слепцевич (Design and construction of barricades. Porter R. L., Lobo P. A., Sliepcevich C. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 841—845 (англ.)

Описаны защитные приспособления (перегородки, щиты и камеры), предохраняющие персонал при взрывах. Дана планировка помещений с расположением ка-

мер и рекомендован материал для изготовления деталей защитных конструкций. М. Фишбейн

18025. **Определение безопасного вакуума при транспортировке легковоспламеняющихся горючих жидкостей. Товбин Б. А.,** Сб. тр. кафедры техники безопасности 1953—1955, Моск. ин-т хим. машиностр. М., 1956, 25—39

Разработана методика определения и установлены допустимые величины остаточных давлений (ОД) при перекачке ряда легковоспламеняющихся жидкостей под вакуумом. Показано, что пределы ОД зависят также от формы сосудов, в которых производились опыты (цилиндрич. трубы и сферич. бомбы). Изучено влияние величины ОД на скорость распространения пламени взрывоопасных смесей. Показано, что при одном и том же начальном давлении величина взрывного давления смеси увеличивается с повышением в ней конц-ии воздуха и паров до стехиометрич. Воспламенение и взрывы паро-воздушных смесей вне допустимых пределов ОД могут наступить лишь при отсутствии жидкостей в цистернах и трубах. При наличии жидкостей конц-ия паров может быть или выше верхнего или ниже нижнего пределов воспламеняемости (в зависимости от величины ОД в цистерне), причем в обоих случаях воспламенение смесей исключается. М. Фишбейн

18026. **Предохранение сосудов, работающих под давлением. Уибер** (How to protect your pressure vessels. Weber C. G.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 10, 170—174 (англ.)

Описаны предохранительные приспособления (ПП), предотвращающие возможность повышения (сверх установленной нормы) давления в сосудах, что устраняет опасность их разрушений. Применяются следующие ПП: предохранительные перепускные, предохранительные выпускные и уравнительные (балансирные) клапаны; разрывные пластины. В ряде случаев применяются комбинации из различных ПП (клапанов и пластин). Выбор типа ПП зависит от условий проведения процесса, типа сосуда и характера среды (газ или газ — жидкость). Заметное влияние на выбор ПП оказывают при этом свойства жидкости (вязкость, гомогенность, агрессивность). Большое значение имеет также правильная установка ПП. Приводятся правила освидетельствования и проверки различных ПП. Е. Бодров

18027. **Тушение пожаров легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в резервуарах.—** (Gaszenie pożarów płynów łatwopalnych i palnych w zbiornikach.—), Przegl. pożarn., 1956, **35**, № 6, 18—25 (польск.)

Описаны способы хранения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, типы существующих резервуаров и методы тушения пожаров в открытых и закрытых емкостях и трубопроводах при нормальных и повышенных давлениях. С. Яворовская

18028. **Основные правила по технике пожаро- и взрывобезопасности на предприятиях, изготовляющих древесную муку.—** (Sicherheitstechnische Richtlinien für den Feuer- und Explosionsschutz in Holzmehlbetrieben, vom 6. Juni 1955.—), Staub, 1956, № 45, 329—340 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены официальные правила (ФРГ), утвержденные в июле 1955 г. М. Фишбейн

18029. **О правилах по технике пожаро- и взрывобезопасности на предприятиях, изготовляющих древесную муку. Зебер** (Sicherheitsvorschriften für den Feuer- und Explosionsschutz in Holzmehlbetrieben. Seeber Fritz), Staub, 1956, № 45, 316—328 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны произ-во и применение древесной муки. Рассмотрены возможность воспламенения смесей ее с воздухом и основные меры безопасности. М. Фишбейн

18030. **К вопросу о безопасном обращении с кислородом. Фрей** (Ist der Umgang mit Sauerstoff so gefährlich? Frei E.), Technica (Suisse), 1956, **5**, № 14, 733—735 (нем.)

Описаны свойства газообразного и жидкого кислорода применительно к условиям его безопасного использования. М. Фишбейн

18031. **Безопасное зажигательное приспособление для нефтяного отопления** (Sicherheits-Zündvorrichtung für Ölfeuerungen. W. Bf.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, **89**, № 14, 336—337 (нем.)

Существующие способы зажигания нефтяных форсунок в топках паровых котлов и в обжигательных печах керамич. произ-ва связаны с опасностями пожара и несчастных случаев. Предлагается безопасное зажигательное приспособление в виде патрона, наполненного в-вами, которые воспламеняются электрич. током при помощи кнопочного управления. Воспламенение происходит быстро и без образования взрывчатой смеси газов. В. Кречмар

18032. **Предохранительное приспособление для адсорберов с активированным углем. Кноп** (Sicherheitseinrichtungen für Aktivkohle-Adsorber. Knop W.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 6, 403—404 (нем.; рез. англ., франц.)

Для обнаружения очагов загорания внутри адсорбера (А) и принятия своевременных мер для их ликвидации в А помещают металлич. проволоку, плавящуюся при т-ре ~130° и тем самым указывающую на появление внутри А значительного разогревания. При повышении т-ры при помощи спец. приспособления включается насос, нагнетающий внутрь А CO_2 или N_2. М. Фишбейн

18033. **К вопросу об искусственном притоке воздуха в производственные помещения. Маурер** (K otázce umělého přívodu vzduchu do provozoven. Maurer Karel), Pracovní lékař., 1956, **8**, № 3, 177—182 (чеш.; рез. русс., англ.)

При искусств. вентиляции производственных помещений большое значение имеет не только отвод вредных в-в непосредственно из мест их образования, но и правильная подача свежего воздуха, нагнетаемого с такой скоростью, при которой исключалось бы всасывание в воздушный поток вредных в-в. Приводятся диаграммы для расчетов скоростей движения нагнетаемого воздуха. Т. Бржевская

18034. **Очистка воздуха и газов. Кранц** (Luft- och gasrening. Krantz E.), VVS, 1955, **26**, № 3, 57—58, 59—63; № 4, 94—105 (швед.)

Дана классификация и краткое описание газовых фильтров (Ф), автоматич. и полуавтоматич. рукавных Ф, масляных Ф, циклонов, механич. вращающихся Ф, электрич. Ф и Ф, осаждающих аэрозоли с помощью ультразвука. К. Герцфельд

18035. **Показатели и принятые для них обозначения при количественном и качественном исследовании пыли. Кистлер** (Begriffe und Bezeichnungen bei Prüfverfahren für quantitative Staubbestimmung und qualitative Staubuntersuchung. Kistler Jules), Techn. Rundschau, 1956, **48**, № 27, 3, 5, 7 (нем.)

Приводится система качеств. и колич. характеристик пыле-газовой смеси. В зависимости от физ.-хим. свойств пыли и ее конц-ии в газе, для определения запыленности газа и характеристики пыли применяются методы и приборы, построенные на различных принципах: фильтрация газа через бумажные или другие фильтры, осаждение пыли при резком изменении направления газового потока (в кониметрах), промывка газового потока от пыли (в импинджерах), осаждение пыли в термо- или электроосадителях и пр. Рассмотрены также различные оптич. приборы, с помощью которых запыленность газа характеризуется по изменению диффракции, преломлению и рассеиванию света. Я. Дозорец

18036. Печи и борьба с дымом. Роуден (Kiln firing and smoke abatement. Rowden E.), Claycraft, 1955, 28, № 5, 306—308 (англ.)

Предлагаются способы уменьшения задымления атмосферы при работе котельных установок и промышленных печей, отдается преимущество установкам непрерывного действия, более эффективным и отличающимся меньшим задымлением. Согласно последнему законодательству запрещена эксплуатация установок, дающих в атмосферу дым с густотой, соответствующей по карте Рингельмана сумраку № 2. Исключение составляют металлургич., газовые и коксовые з-ды, з-ды керамич. изделий и силовые станции. Приводятся правила по контролю новых предприятий, наблюдению за борьбой против загрязнения атмосферы и система штрафов, налагаемых на нарушителей законодательства. В. Роговцев

18037. Приборы ЛИОТ для охраны труда. Кудачков И. А., Приборостроение, 1956, № 7, 28—30

Дано краткое описание и перечислены области применения контрольно-измерительных приборов, разработанных Всесоюзным научно-исследовательским институтом охраны труда (ЛИОТ). Описаны: а) газоанализатор УГ-1 для определения содержания в воздухе H_2S, NH_3, Cl_2, окислов азота, паров C_6H_6, бензина и др.; б) газоанализатор ГБ-3 для определения взрывоопасных конц-ий паров бензина; в) люксметры ОЛ-1 и ИЛ-2 для определения степени освещенности рабочих мест на предприятиях; г) шумомер ШИ-1 для измерения шумов и др. И. Лекае

18038. Образование пыли и контроль ее на литейных заводах. Уайт (Dust generation and control in foundries. White W. H.), J. Incorp. Plant Engrs, 1956, 5, № 1, 6—11 (англ.)

Приводится санитарно-гигиенич. характеристика отдельных процессов (литье, выбивка, очистка, шлифовка и др.) на чугунолитейных з-дах. Даются подробные рекомендации по устройству вентиляции, ограничению расхода песка, увлажнению пыли и др. Н. Шумская

18039. Фабрика без окон. Клут (Fabrik ohne Fenster. Kluth Heinrich), Orion, 1956, 11, № 13-14, 508—514 (нем.)

Приводится описание фабрики светочувствительных материалов в Мортселе (Бельгия), производственные помещения которой отвечают требованиям полной темноты в помещении, постоянной т-ры, влажности, полного обеспыливания и отсутствия радиоактивных частиц в воздухе или в обрабатываемых материалах. Я. Дозорец

18040. Установки для устранения тумана. Мюрман (Entnebelungsanlagen. Mürmann H.), Warme-Lüft. — und Gesundheitstechn., 1956, 8, № 8, 203—206 (нем.)

Описаны вентиляционные установки (ВУ) для устранения туманов, образующихся вследствие выделения водяных паров в цехах бумажной, текстильной и хим. пром-сти. Излагается метод расчета ВУ для летних и зимних условий. Н. Баскина

18041. Графический анализ характеристик установок для кондиционирования воздуха. Кауфман (Graphical analysis for air conditioning system performance. Kaufman B.), Refrig. Engng, 1956, 64, № 7, 52—57 (англ.)

Приведены диаграммы для расчета производительности установок. Н. Баскина

18042 К. Пожароопасные химические препараты. Пильц (Přehled požárně nebezpečných lučebnin. Pilz Miloslav. Praha, SNTL, 1955, 116 [1] s., il., 11,20 Kčs.) (чеш.)

18043 П. Жидкости для снаряжения огнетушителей. Дерфи, Фергусон (Fire extinguishing liquids. Durfee Charles G., Ferguson George E.) [Pyrene Manufacturing Co.]. Канад. пат. 515913, 23.08.55

Жидкие смеси для снаряжения огнетушителей состоят из CH_2Br_2 и одного из соединений: $CHBr_3$, $C_2H_4Br_2$, C_2H_5Br. Такие смеси кипят при 97—140°, застывают при т-ре ∼—30° и могут содержать ∼80% CH_2Br_2. В качестве примера приводится смесь, состоящая из 80—97% CH_2Br_2 и 3—20% $CHBr_3$. М. Фишбейн

См. также: Отравления и борьба с ними: определение Si в биологич. материалах 3580Бх; CCl_4 4733Бх; 5693Бх; CS_2 5139Бх; Sn 5242Бх; NH_3 5687Бх; трихлорэтилен 5690 Бх; бензол 5691Бх; экспрессное определение формальдегида в воздухе 15916; быстрое определение бензина в воздухе 15696; радиоактивные изотопы 16068; пестициды 16191; очистка газов от CO 16608, 16609. Пылеулавливание 17963, 17965. Пожары и взрывы: взрывоопасность газовых смесей 14784, 14786; растворителей 16164; самовозгорание углей 16566; жидких топлив 16715; ацетилен 16759; огнестойкость 17838. Новый журнал 14316.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

D

XUM

S

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

tomis
98
16119
Co.
6742,

7071,

Agri-
7513,

nissi-

304
6812,

Verke

riken

7
6828
ische
Wad-

. H.

Co.,

Ltd

7797
öppel

Corp.

7370

nky-

Soge

7290
emi-

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 4. VI. 57 г. Тираж 4575 Формат бумаги $84 \times 108^{1}/_{16}$ Зак. 1316
Печ. л. 58,22 Бум. л. 17[illegible] Уч.-изд. л. 109,3

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 28 р. 80 к.